

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Carbonatación del hormigón: combinación de CO<sub>2</sub>  
con las fases hidratadas del cemento y frente de  
cambio de pH**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Isabel Galán García**

**Directoras**

**M<sup>a</sup> Carmen Andrade Perdrix  
Marta M<sup>a</sup> Castellote Armero**

**Madrid, 2011**

ISBN: 978-84-695-0996-8

© Isabel Galán García, 2011

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**CARBONATACIÓN DEL HORMIGÓN:  
COMBINACIÓN DE CO<sub>2</sub> CON LAS FASES  
HIDRATADAS DEL CEMENTO Y FRENTE  
DE CAMBIO DE pH**

**ISABEL GALÁN GARCÍA**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR POR  
LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**DIRECTORA: M<sup>a</sup> CARMEN ANDRADE PERDRIX  
CO-DIRECTORA: MARTA M<sup>a</sup> CASTELLOTE ARMERO**

**2011**

A mis padres.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que de una forma u otra me han ayudado y apoyado durante la realización de esta Tesis.

En primer lugar, quiero dar las gracias a las directoras del trabajo la Dra. M<sup>a</sup> Carmen Andrade Perdrix y la Dra. Marta M<sup>a</sup> Castellote Armero por su inestimable ayuda y por todo lo que me han enseñado durante estos años.

Asimismo, agradezco al Dr. Francisco Javier Pérez Trujillo su ayuda y sus consejos.

A todos los compañeros del Instituto Eduardo Torroja quiero reconocerles su colaboración y su amabilidad; en especial me gustaría dar las gracias a las futuras doctoras Nuria Rebolledo y Lina M<sup>a</sup> Toro, así como a Fernando, Borja y Daniel, por sus ánimos y por los momentos compartidos.

Al personal de IECA y Oficemen les agradezco su interés y apoyo, en especial al Dr. Juan Carlos López-Agüí y al Dr. Miguel Ángel Sanjuán. Asimismo hago extensivo mi reconocimiento a los fabricantes españoles de cemento por el suministro de los cementos para la preparación de las probetas.

Mi agradecimiento al Dr. Fredrik P. Glasser por su atención durante la estancia en la Universidad de Aberdeen y por todo lo que he aprendido de él. A Adrien Mestrot de la misma universidad le agradezco su gran apoyo y motivación.

Agradezco a mi familia su cariño y apoyo incondicional en todos mis proyectos. A mi padre le agradezco mucho sus valiosos consejos. A Miguel le estoy muy agradecida por su compañía y por darme ánimos.

Finalmente deseo expresar mi agradecimiento a mis amigos por estar siempre cerca: Rafa, Jorge, Pepe, Laura, Bea K, Tatiana, Elena M, María, Carmen, Marta, Elena F, Ainhoa, Bea D, Thomas, Pablo, Antonio, Mili...

A todos, muchas gracias por apoyarme a lo largo de este proceso que culmina con la presentación de esta Tesis.



## RESUMEN

Las propiedades de durabilidad del hormigón armado se consiguen gracias a la acción protectora que el hormigón ejerce sobre el acero. Además de suponer una barrera física que dificulta la entrada de agentes agresivos, la elevada alcalinidad del hormigón desarrolla sobre el acero una capa pasiva que lo mantiene inalterado mientras no se modifiquen esas condiciones. La alta alcalinidad del hormigón es debida principalmente a los hidróxidos de calcio, sodio y potasio, formados durante la hidratación del cemento. La reacción de estas fases disueltas con el  $\text{CO}_2$  atmosférico, denominada carbonatación, produce una disminución del pH, la cual, si llega a alcanzar la armadura, puede dar lugar a la destrucción de la capa pasiva del acero y a la corrosión generalizada del mismo. Además de los hidróxidos disueltos, las demás fases hidratadas del cemento también son susceptibles de reaccionar con el  $\text{CO}_2$  y carbonatarse. El principal producto de la reacción de carbonatación es el carbonato cálcico, el cual, por su estabilidad hasta temperaturas por encima de los  $600^\circ\text{C}$ , fija el  $\text{CO}_2$  de manera irreversible en condiciones normales de presión y temperatura.

La relación entre la disminución de pH del hormigón y la corrosión del acero ha sido estudiada por numerosos autores. Asimismo, se han propuesto varios modelos para predecir el avance del frente de cambio de pH, la mayoría de los cuales centrados en el fenómeno de la difusión. Sin embargo, la cuantificación del  $\text{CO}_2$  que se combina y de las fases que reaccionan no ha sido del todo explorada.

Se aborda en la presente Tesis la reacción del  $\text{CO}_2$  con las fases hidratadas del cemento: su evolución temporal y su distribución espacial en el hormigón, así como la relación con el avance del frente de cambio de pH. Este estudio resulta crucial tanto para perfeccionar la predicción de la vida útil de las estructuras de hormigón armado como para evaluar el efecto sumidero de  $\text{CO}_2$  de estos materiales en relación con el balance de emisiones de la industria cementera.

Para el desarrollo experimental de este trabajo se fabricaron pastas de cemento, morteros y hormigones, los cuales se sometieron a diferentes procesos de carbonatación natural, acelerada y supercrítica. Las técnicas de caracterización utilizadas han sido: Análisis Térmico Gravimétrico (TGA), indicador de pH disolución de fenolftaleína, Difracción de Rayos X (XRD), Difracción de Neutrones (ND), medidas de peso, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Porosimetría de Intrusión de Mercurio (MIP) y Análisis de Reacción Nuclear Resonante (NRRA).

Los resultados obtenidos del trabajo han permitido en primer lugar el establecimiento de las ecuaciones que describen la evolución temporal de los procesos de absorción de  $\text{CO}_2$ ,  $y = y_0 + A \cdot e^{-x/\tau}$ , y avance del frente de pH en el hormigón,  $x = k \cdot t^{0.5}$ . Asimismo, se han encontrado ecuaciones sigmoidales para describir la distribución espacial del carbonato cálcico y de la portlandita en el interior del material  $y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{-\frac{x - x_0}{dx}}}$ . Los parámetros de estas ecuaciones se han relacionado, por un lado, con las propiedades mecánicas y químicas del cemento y del hormigón y, por otro, con las características del ambiente que condicionan la humedad en el interior del material.

A partir de las relaciones encontradas entre las 'velocidades' de avance del frente de pH ( $k$ ) y los parámetros de los cuales depende: resistencia mecánica, cantidad de CaO, porcentaje y tipo de adiciones, relación a/c y ambiente de exposición, se proponen ecuaciones para calcular las 'velocidades' en diferentes tipos de hormigones sometidos a carbonatación natural. Asimismo, se establecen las relaciones entre los valores máximos de  $\text{CO}_2$  ( $y_0$ ) y las 'velocidades' de absorción ( $1/\tau$ ) y los parámetros de los cuales dependen: cantidades de CaO en el cemento, humedad relativa (HR) y concentración ambiental de  $\text{CO}_2$ .

La comparación entre procesos a diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$  y distintas HR ha aclarado las equivalencias entre carbonatación natural y acelerada en cuanto a la absorción de  $\text{CO}_2$ . Las cantidades máximas de  $\text{CO}_2$  que se absorben en carbonatación natural, entre 20 y 30% (por gramos de cemento) son similares a las que se alcanzan en carbonatación acelerada al 100% de  $\text{CO}_2$  en HR entre 50 y 75%. Las diferencias en las 'velocidades' están condicionadas por la humedad ambiental. Un año de carbonatación natural en el exterior equivale a unas 10 horas al 100% de  $\text{CO}_2$  y 65% de HR. La carbonatación con  $\text{CO}_2$  supercrítico da lugar a mayores absorciones de  $\text{CO}_2$  que la carbonatación con  $\text{CO}_2$  gas. La dependencia con la humedad de ambos procesos es diferente: cuanto menor sea la humedad interna de la pasta de cemento, más se favorece la reacción con el  $\text{CO}_2$  supercrítico.

Finalmente, los resultados han aclarado algunas de las relaciones existentes entre la disminución del pH y la combinación de  $\text{CO}_2$ , fenómenos no siempre simultáneos. Cantidades similares de  $\text{CO}_2$  absorbido durante un proceso de carbonatación pueden corresponder a diferentes valores de pH, en función de la HR, el tiempo y la concentración de  $\text{CO}_2$  ambiental. Además, cuanto mayor sea el potencial de absorción de  $\text{CO}_2$  del hormigón, más lento avanzará el frente de cambio de pH.

Este estudio ha permitido avanzar en el conocimiento de la carbonatación del hormigón y materiales derivados del cemento desde el punto de vista de la reacción del  $\text{CO}_2$  con las fases hidratadas, ya que se trata de una cuantificación del fenómeno en función de las variables que lo condicionan.

## Índice

1.	INTRODUCCIÓN .....	1
1.1.	CEMENTO PÓRTLAND. HIDRATACIÓN Y ADICIONES .....	1
1.2.	HORMIGÓN. VIDA ÚTIL, DURABILIDAD Y CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS DE ACERO .....	2
1.3.	CARBONATACIÓN .....	3
1.3.1.	TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA CARBONATACIÓN .....	5
1.3.2.	MODELOS PARA PREDECIR LA 'PROFUNDIDAD DE CARBONATACIÓN' .....	6
1.3.3.	REACCIÓN DEL CO <sub>2</sub> Y FORMACIÓN DE CaCO <sub>3</sub> . RELACIÓN CON EL FRENTE DE CAMBIO DE pH Y PERFILES DE CARBONATACIÓN .....	10
1.3.4.	CARBONATACIÓN NATURAL Y ACELERADA.....	12
1.3.5.	LOS MATERIALES DE BASE CEMENTO COMO SUMIDEROS DE CO <sub>2</sub> .....	14
2.	OBJETIVO DEL TRABAJO .....	15
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	16
3.1.	PROBETAS FABRICADAS .....	16
3.2.	PRE-TRATAMIENTOS Y CARBONATACIONES .....	21
3.3.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	24
3.3.1.	ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO (TGA) Y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA).....	24
3.3.2.	INDICADOR DE pH DISOLUCIÓN DE FENOLFTALEÍNA .....	26
3.3.3.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) .....	27
3.3.4.	DIFRACCIÓN DE NEUTRONES (ND).....	28
3.3.5.	MEDIDA DE PESO.....	29
3.3.6.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	29
3.3.7.	POROSIMETRÍA DE INTRUSIÓN DE MERCURIO (MIP) .....	29
3.3.8.	ANÁLISIS DE REACCIÓN NUCLEAR RESONANTE (NRR).....	30
4.	RESULTADOS.....	33
4.1.	CARBONATACIÓN NATURAL .....	33
4.1.1.	PASTAS .....	33
4.1.1.1.	Cantidad de CO <sub>2</sub> vs tiempo.....	33
4.1.1.2.	Cantidades de portlandita y agua de gel vs tiempo .....	42
4.1.1.3.	Porosidad.....	47
4.1.1.4.	Medida de peso.....	50

4.1.1.5.	Microscopía electrónica de barrido .....	52
4.1.2.	HORMIGONES.....	58
4.1.2.1.	Profundidad del frente de cambio de pH vs tiempo. $x = k \cdot t^{0,5}$ .....	58
4.1.2.2.	Cantidad de CO <sub>2</sub> combinado en un año .....	64
4.2.	CARBONATACIÓN ACELERADA.....	65
4.2.1.	CARBONATACIÓN DE PASTAS A 0,5% CO <sub>2</sub> 1 AÑO .....	65
4.2.1.1.	Pesos .....	65
4.2.1.2.	Profundidad del frente de cambio de pH.....	68
4.2.1.3.	Análisis térmico gravimétrico.....	69
4.2.1.4.	Porosimetría.....	72
4.2.2.	CARBONATACIÓN DE PASTAS A 100% CO <sub>2</sub> 24 HORAS .....	73
4.2.2.1.	Pesos .....	73
4.2.2.2.	Profundidad del frente de cambio de pH.....	74
4.2.2.3.	Análisis térmico gravimétrico.....	75
4.2.2.4.	Porosimetría.....	78
4.2.2.5.	Nuclear Resonant Reaction Analysis .....	78
4.2.3.	CARBONATACIÓN DE PASTAS A 100% CO <sub>2</sub> 8-12 HORAS .....	79
4.2.3.1.	Difracción de neutrones.....	80
4.2.3.1.1.	Difractogramas.....	80
4.2.3.1.2.	Proporción de fases cristalinas.....	84
4.2.3.1.3.	Evolución temporal del área de los picos principales .....	85
4.2.3.1.4.	Tamaño de los cristales .....	89
4.2.3.2.	Pesos .....	89
4.2.3.3.	Porosidad .....	91
4.2.3.4.	Termogravimetría .....	91
4.2.3.5.	Cálculo de las cantidades de material amorfo en las muestras.....	94
4.2.3.6.	Difracción de rayos X.....	96
4.2.3.7.	Cinéticas de carbonatación .....	99
4.2.4.	CARBONATACIÓN DE PASTAS CON CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO 24 HORAS.....	100
4.2.4.1.	Pesos .....	101
4.2.4.2.	Profundidad del frente de cambio de pH.....	102
4.2.4.3.	Análisis térmico gravimétrico.....	103
4.2.4.4.	Porosidad .....	107
4.2.4.5.	Carbonatación con SCCO <sub>2</sub> y agua .....	107

4.2.5.	CARBONATACIÓN DE MORTEROS AL 1% CO <sub>2</sub> 300 HORAS .....	110
4.2.5.1.	Perfiles.....	110
5.	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS .....	118
5.1.	PROFUNDIDAD DE CARBONATACIÓN. FRENTE DE CAMBIO DE pH .....	118
5.1.1.	EVOLUCIÓN TEMPORAL. DEPENDENCIA DE $k$ CON LAS VARIABLES CARACTERÍSTICAS DEL CEMENTO Y DEL HORMIGÓN. INFLUENCIA DEL AMBIENTE DE EXPOSICIÓN .....	118
5.1.1.1.	Resistencia mecánica a compresión de los cementos y de los hormigones .....	119
5.1.1.2.	Composición del cemento. Porcentaje y naturaleza de las adiciones.....	123
5.1.1.3.	Cantidades de portlandita y agua de gel C-S-H a 28 días.....	131
5.1.1.4.	Relación a/c.....	133
5.1.1.5.	Ambiente de exposición. Humedad relativa y concentración de CO <sub>2</sub> .....	135
5.1.2.	COMPARACIÓN DE LAS PREDICCIONES DE LOS MODELOS CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL FRENTE DE CAMBIO DE pH .....	137
5.1.2.1.	Predicciones a partir de datos experimentales.....	137
5.1.2.2.	Predicciones sin datos experimentales.....	140
5.1.2.3.	Comparación de los modelos. Variables críticas y utilización de los modelos .....	143
5.1.3.	PROPUESTA DE COEFICIENTES PARA LA PREDICCIÓN DEL AVANCE DE LA PROFUNDIDAD DE CARBONATACIÓN A PARTIR DEL MODELO BASADO EN $x = k \cdot t^{0,5}$	145
5.2.	ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> .....	148
5.2.1.	EVOLUCIÓN TEMPORAL. DEPENDENCIA DE $y_0$ , $A$ y $\tau$ CON LAS VARIABLES CARACTERÍSTICAS DEL CEMENTO, DE LA PASTA Y DEL HORMIGÓN.....	149
5.2.1.1.	Cemento. Contenido de CaO y adiciones.....	149
5.2.1.2.	Cantidades de portlandita y de agua de gel C-S-H a 28 días.....	153
5.2.1.3.	Resistencia a compresión a 28 días de los hormigones .....	155
5.2.2.	RELACIÓN ENTRE CARBONATACIÓN NATURAL Y ACELERADA.....	155
5.2.2.1.	Carbonatación a 100% de CO <sub>2</sub> vs Carbonatación natural .....	155
5.2.2.2.	Carbonatación al 0,5% de CO <sub>2</sub> vs Carbonatación a 100% de CO <sub>2</sub> .....	158
5.2.2.3.	Carbonatación al 0,5% de CO <sub>2</sub> vs Carbonatación natural .....	160
5.2.2.4.	Carbonatación al 100% de CO <sub>2</sub> – Carbonatación con SCCO <sub>2</sub> ....	160
5.2.3.	INFLUENCIA DE LA HUMEDAD EN LAS DIFERENTES ATMÓSFERAS DE CARBONATACIÓN .....	161

5.2.3.1.	Carbonatación al 100% de CO <sub>2</sub> .....	162
5.2.3.2.	Carbonatación al 0,5% de CO <sub>2</sub> .....	163
5.2.3.3.	Carbonatación natural.....	165
5.2.3.4.	Carbonatación acelerada con CO <sub>2</sub> supercrítico.....	166
5.2.4.	PROPUESTA DE MODELO PARA LA PREDICCIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE LA ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> .....	167
5.3.	RELACIÓN ENTRE LA PROFUNDIDAD DEL FRENTE DE CAMBIO DE pH Y LA CANTIDAD DE CO <sub>2</sub> ABSORBIDO.....	169
5.3.1.	ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> EN ZONA DE pH<9.....	169
5.3.2.	PERFILES DE CARBONATACIÓN .....	174
5.3.2.1.	Relaciones entre calcita, portlandita y profundidad de carbonatación.....	174
5.3.2.2.	Influencia de variables del cemento en los coeficientes de la función sigmoideal y relación con la profundidad .....	176
5.3.3.	AMBIENTE DE CARBONATACIÓN. HUMEDAD RELATIVA Y CONCENTRACIÓN DE CO <sub>2</sub> .....	177
5.3.4.	RELACIÓN ENTRE CINÉTICAS DE PROFUNDIDAD Y DE ABSORCIÓN .....	178
6.	CONCLUSIONES .....	182
7.	TRABAJOS FUTUROS .....	184
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	185

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. CEMENTO PÓRTLAND. HIDRATACIÓN Y ADICIONES

El cemento Pórtland es el material obtenido como resultado del calentamiento de una mezcla de piedra caliza y arcilla a una temperatura próxima a 1450°C. Este proceso da lugar a una fusión parcial de la mezcla y a la formación de los nódulos de clínker. A partir de la molienda fina del clínker junto con un pequeño porcentaje de sulfato de calcio se obtiene el cemento [1]. Tal y como lo define la norma UNE-EN 197-1:2000 [2], “el cemento Pórtland es un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente dividido que, amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece en virtud de un conjunto de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia mecánica y estabilidad, incluso bajo el agua”. La composición típica del cemento Pórtland es de 67% de CaO, 22% de SiO<sub>2</sub>, 5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 3% de otros componentes. Normalmente, contiene cuatro fases mayoritarias: la alita o silicato tricálcico, la belita o silicato dicálcico, el aluminato tricálcico y el ferroaluminato tetracálcico.

La mezcla de cemento Pórtland con agua, en proporciones adecuadas, forma una pasta que fragua y endurece como consecuencia de las reacciones de hidratación de las fases constituyentes. La relación agua/cemento (a/c) en masa en las pastas de cemento suele estar comprendida entre 0,3 y 0,6. Los principales productos de la hidratación son la portlandita o hidróxido cálcico y el gel de silicato cálcico hidratado casi amorfo C-S-H. La portlandita tiene una estructura ‘en capas’, en la cual los átomos de calcio se sitúan en coordinación octaédrica y los de oxígeno en tetraédrica. En condiciones ideales de cristalización la portlandita precipita en forma de cristales hexagonales. El C-S-H presenta también una estructura ‘en capas’ de composición variable, todavía objeto de investigación. Tanto la relación calcio/silicio como el número de moléculas de agua combinadas varían en función de diversos factores relacionados con la hidratación de la pasta y las características del cemento [3]. Otras fases formadas como resultado de la hidratación del cemento son los aluminatos y los sulfo-aluminatos hidratados AFm y Aft, cuya formación depende de la composición del cemento, el tiempo y las condiciones de hidratación. Entre las fases tipo AFm se encuentran el monosulfoaluminato y el monocarboaluminato cálcicos; la fase tipo Aft más importante es la ettringita.

Los cementos compuestos están formados por cemento Pórtland y uno o varios materiales inorgánicos, llamados adiciones minerales, los cuales pueden participar en las reacciones de hidratación e influir notablemente en las propiedades del material. Las adiciones minerales activas más importantes son las escorias de alto horno, las puzolanas naturales, las cenizas volantes y el humo de sílice.

Las escorias granuladas de alto horno se obtienen por enfriamiento rápido de la escoria fundida procedente de la fusión de mineral de hierro con carbón en un horno alto. Los componentes químicos de las escorias son los mismos que los del clínker, variando sus proporciones en función de los materiales que se hayan introducido en el horno. Las escorias poseen propiedades hidráulicas que es necesario activar; la activación se produce durante la mezcla con cemento pórtland y agua, debido a la presencia de hidróxidos de calcio, sodio y potasio. Los productos de hidratación de las escorias son los mismos que los del cemento Pórtland, aunque tanto las cantidades de portlandita, como la relación calcio/silicio (Ca/Si) del

C-S-H son menores. Los cementos con escoria dan lugar a pastas con menor permeabilidad que las de cemento sin adiciones.

Las puzolanas naturales, de origen volcánico o de rocas sedimentarias, no endurecen por sí mismas cuando se amasan con agua, es decir, no poseen propiedades hidráulicas. Sin embargo, molidas finamente y en presencia de agua, reaccionan con el hidróxido cálcico disuelto proveniente de la hidratación del cemento formando compuestos de silicato cálcico y aluminato cálcico capaces de desarrollar resistencia.

Las cenizas volantes se obtienen por precipitación electrostática o mecánica de partículas de polvo arrastradas por los flujos gaseosos de hornos alimentados con carbón pulverizado. Pueden ser de naturaleza silíceo o calcárea. Las primeras tienen propiedades puzolánicas; las segundas pueden tener, además, propiedades hidráulicas.

El humo de sílice se origina, en hornos de arco eléctrico, por la reducción de cuarzo de elevada pureza con carbón para la producción de silicio y aleaciones de ferro-silicio. Este material tiene una alta actividad puzolánica, acelera las reacciones de las fases del clinker, además de densificar la pasta de cemento rellenando espacios entre los huecos existentes en la estructura del clinker [1, 4].

En general, el porcentaje máximo de adiciones hidráulicas que se pueden incluir en un cemento compuesto es mayor que el de puzolánicas.

Además de estas adiciones, los cementos también pueden contener caliza, adicionada como *filler* y considerada inerte, es decir, sin propiedades hidráulicas o puzolánicas, aunque con una cierta reactividad con los aluminatos para formar carboaluminatos [5-7].

## **1.2. HORMIGÓN. VIDA ÚTIL, DURABILIDAD Y CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS DE ACERO**

El cemento, mezclado con agua y áridos de diferentes tamaños y composiciones, se utiliza, principalmente, para fabricar mortero y hormigón. Los morteros se preparan con áridos finos, es decir, arena, mientras que para el hormigón son necesarios tanto finos como gruesos. Ambos materiales se obtienen tras un amasado de los constituyentes, el cual da lugar a una mezcla homogénea que va endureciéndose a medida que las fases del cemento se van hidratando. Las principales aplicaciones del mortero son revestimientos, solados y reparaciones. El hormigón puede ser usado en masa o reforzado con armaduras de acero, siendo esta última su aplicación más importante, ya que se trata del material más extensamente utilizado en la construcción debido a sus notables ventajas en versatilidad, resistencia y durabilidad comparado con otros materiales. El hormigón armado, diseñado y producido para el ambiente en el que va a prestar servicio, es un material muy duradero, pero si el diseño o la producción no son adecuados, se puede deteriorar, dejando de cumplir su función correctamente.

Según establece la Instrucción de Hormigón Estructural EHE [8] “de conformidad con la normativa vigente, y con el fin de garantizar la seguridad de las personas, los animales y los bienes, el bienestar de la sociedad y la protección del medio ambiente, las estructuras de hormigón deberán ser idóneas para su uso, durante la totalidad del período de vida útil para la que se construye.” Así, en función del tipo de estructura de que se trate, la EHE establece el



período de vida útil nominal correspondiente. En general, para las estructuras de edificación se considera una vida útil de 50 años y para las de obra civil de 100. Asimismo, según la EHE “la durabilidad de una estructura de hormigón es su capacidad para soportar, durante la vida útil para la que ha sido proyectada, las condiciones físicas y químicas a las que está expuesta, y que podrían llegar a provocar su degradación como consecuencia de efectos diferentes a las cargas y sollicitaciones consideradas en el análisis estructural”. En función de la agresividad del ambiente al cual vaya a estar sometida la estructura, y de la vida útil de proyecto, la EHE establece los recubrimientos mínimos que garantizan las exigencias de durabilidad de las estructuras.

Las propiedades de durabilidad de las estructuras de hormigón armado se consiguen gracias a la acción protectora, de doble naturaleza, que el hormigón ejerce sobre el acero. Por una parte, el recubrimiento de hormigón supone una barrera física que dificulta el contacto con los agentes agresivos exteriores y, por otra, la elevada alcalinidad del hormigón desarrolla sobre el acero una capa pasiva que lo mantiene inalterado mientras permanecen estas condiciones.

El hormigón es un sólido compacto, denso y, al mismo tiempo, poroso. La red de poros consiste en un entramado de canalículos y capilares, no siempre comunicados entre sí y de tamaños variables desde Å hasta mm. A pesar de que el recubrimiento de las armaduras supone una barrera física, la porosidad del hormigón hace que éste sea permeable en cierta medida a líquidos y gases, pudiendo en determinadas ocasiones permitir el acceso de elementos agresivos hasta el acero.

La corrosión electroquímica del acero de las armaduras del hormigón es probablemente la causa de deterioro en el hormigón más importante, afectando al acero, al hormigón y a la adherencia de ambos. Las principales causas de la destrucción de la capa pasiva del acero son la disminución de la alcalinidad del hormigón por reacción con sustancias ácidas del medio y la presencia de iones cloruro que pueden penetrar en el hormigón llegando hasta el acero y rompiendo la capa pasiva. La disminución de la alcalinidad da lugar a una corrosión generalizada, mientras que los iones cloruro despasivantes dan lugar a una corrosión localizada con formación de picaduras.

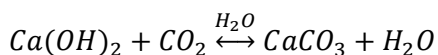
### **1.3. CARBONATACIÓN**

La alta alcalinidad del hormigón, que promueve la formación de una capa de óxidos pasivantes sobre el acero, es debida principalmente a la portlandita formada durante la hidratación de los compuestos anhidros del cemento y a los hidróxidos de sodio y potasio presentes. Estas sustancias sitúan el pH de la fase acuosa contenida en los poros del hormigón en valores entre 12,6 y 14, en el extremo más alcalino de la escala de pH. El descenso de la alcalinidad se produce principalmente por reacción de los compuestos de carácter básico de la fase acuosa del hormigón, hidróxidos de sodio, potasio y calcio, con los componentes ácidos de la atmósfera, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y de azufre ( $\text{SO}_2$ ), para formar carbonatos, sulfatos y agua. Puesto que el  $\text{CO}_2$  se encuentra en mayor proporción en el aire que el  $\text{SO}_2$ , este proceso de descenso de la alcalinidad se denomina genéricamente ‘carbonatación’.

Además del efecto en la corrosión del refuerzo, la carbonatación puede dar lugar a aumentos en las resistencias a tracción y a compresión de las zonas afectadas, así como a tensiones y microfisuración. Asimismo, dado que durante la reacción el  $\text{CO}_2$  atmosférico se fija de forma

irreversible, la carbonatación del hormigón es también muy importante desde el punto de vista medioambiental.

Las moléculas de  $\text{CO}_2$  penetran en el hormigón a través de los poros capilares no saturados de agua y posteriormente se disuelven en la fase acuosa contenida en esos poros. Los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  generados reaccionan con los iones  $\text{Ca}^{2+}$  presentes formando carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ). Esta reacción se puede producir tanto con los iones  $\text{Ca}^{2+}$  de la portlandita como con los del gel C-S-H. Las reacciones simplificadas son las siguientes:



La carbonatación del C-S-H produce una descalcificación del gel y una polimerización de los silicatos, llegando en último término a formar, junto con el carbonato cálcico, un gel de sílice hidratado. El  $\text{CaCO}_3$  precipita en la mayoría de los casos en forma de calcita, aunque en determinadas condiciones se pueden generar también los polimorfos aragonito y vaterita.

Además de la portlandita y el C-S-H, las fases hidratadas AFm y Aft, aluminatos y sulfoaluminatos, también sufren transformaciones como resultado de la presencia del  $\text{CO}_2$ . La carbonatación de la fase tipo Aft denominada ettringita da lugar a la formación de  $\text{CaCO}_3$ , yeso y gel de alúmina [9-12]. El comportamiento de las fases AFm en presencia de  $\text{CO}_2$  varía en función de su composición y de la concentración de aluminatos y sulfatos [13-17].

Glasser et al. [18] han calculado la evolución de las diferentes fases durante la carbonatación de una pasta de cemento formada por C-S-H, portlandita y AFm tipo monosulfoaluminato. Al comenzar la carbonatación a bajas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  el monosulfoaluminato se descompone rápidamente produciendo hemicarboaluminato. El sulfato liberado puede reaccionar con una parte del aluminato y con la portlandita para dar lugar a la formación de ettringita secundaria Aft. Al seguir aumentando la concentración de  $\text{CO}_2$  se produce la descomposición del hemicarboaluminato y la formación del monocarboaluminato. Después de estos cambios, comienza a carbonatarse la portlandita hasta desaparecer. A partir de ahí empieza a disminuir la relación Ca/Si del gel C-S-H y la ettringita se descompone pudiendo dar lugar a la formación de thaumasita. Asimismo, a partir de la alúmina liberada en la descomposición del monocarboaluminato y de la sílice del C-S-H, se puede formar stratlingita, carbonatándose posteriormente y dando lugar a una mezcla de hidróxido de aluminio y C-S-H. Finalmente, cuando el material se encuentra totalmente carbonatado, las fases estables presentes son calcita, yeso, hidróxido de aluminio y sílice amorfa.

Además de los productos hidratados, también las fases anhidras del cemento, silicatos, aluminatos y ferro-aluminato cálcicos, pueden reaccionar con el  $\text{CO}_2$ , previa hidratación, y formar  $\text{CaCO}_3$ .

Los principales factores que hay que considerar en la carbonatación del hormigón son la porosidad, el tipo y la cantidad de cemento, el nivel de compactación, el tipo y el tiempo de curado, la relación agua/cemento, y las condiciones ambientales [19].

La porosidad del hormigón es un parámetro fundamental en la carbonatación, puesto que la red de poros constituye el camino de avance del  $\text{CO}_2$  proveniente del exterior [20-26]. A su vez, la porosidad está condicionada por el tipo y la cantidad de cemento, el nivel de compactación,

el tiempo y tipo de curado y la relación agua/cemento [27-29]. Un mal curado o una mala compactación del hormigón pueden dar lugar a una elevada porosidad, especialmente en la superficie externa del hormigón. En general, y dentro de unos límites aceptables de hidratación, una baja relación agua/cemento produce un hormigón menos permeable por la formación de poros pequeños no interconectados.

La cantidad de cemento es determinante no sólo por el efecto que tiene sobre la porosidad del hormigón sino también por la capacidad que tiene de fijar el  $\text{CO}_2$ , como se verá más adelante. El tipo de cemento también influye en las condiciones de avance de la carbonatación, ya que el contenido en aluminatos y álcalis de las adiciones puede modificar la velocidad de avance del frente. La cantidad necesaria de  $\text{CO}_2$  para bajar el pH hasta rangos casi neutros, en los que las armaduras dejan de estar protegidas, variará en función de la reserva alcalina que el cemento aporte al hormigón, la cual depende tanto del tipo como de la cantidad de cemento utilizado [30-32].

Las condiciones ambientales determinan el contenido de humedad en el hormigón, que a su vez determina el grado de saturación de agua en los poros, parámetro fundamental en el proceso de carbonatación [19, 22-23, 33-36]. A humedades bajas, por debajo del 50%, la velocidad de carbonatación se reduce por la necesidad de una presencia mínima de agua para la reacción de la portlandita, mientras que a humedades muy altas el agua de los poros dificulta la difusión del  $\text{CO}_2$  a través de ellos. Así, la carbonatación presenta un máximo para humedades relativas alrededor del 50-60%. También la temperatura influye en el contenido de humedad del hormigón y en la difusión del  $\text{CO}_2$ . Además, la mayor o menor concentración de dióxido de carbono en el ambiente de exposición modifica la velocidad de reacción y la evolución del agua dentro del hormigón [37], como se verá más adelante en la comparación de la carbonatación natural con la acelerada.

### **1.3.1. TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA CARBONATACIÓN**

El método más utilizado para la medida de la carbonatación, en su relación con la prevención de la corrosión, es el empleo de un indicador de pH obtenido a partir de una disolución al 1% de fenolftaleína en alcohol etílico. Al pulverizar la disolución sobre el hormigón, según el color que adquiera, se puede identificar si el pH en esa zona está por encima de 9, es decir, manteniendo la pasividad del acero o si, por el contrario, el pH se encuentra por debajo de 8 poniendo en riesgo al acero. Mediante este método se puede medir la profundidad de la zona de pH inferior a 8 denominada habitualmente 'profundidad de carbonatación', tal y como recomiendan las normas UNE 112011:1994 [38] y UNE-EN 14630:2007 [39].

Además de este método, se han utilizado otras técnicas para estudiar la carbonatación de materiales de base cemento, como son el Análisis Termogravimétrico (TGA) y el Análisis Térmico Diferencial (DTA), cuyo uso conjunto permite analizar cualitativa y cuantitativamente las descomposiciones del carbonato cálcico y de la portlandita, complementando la información proporcionada por el indicador de fenolftaleína [40-47]. Asimismo, la difracción de rayos X (XRD), la espectroscopia de Infrarrojo, la medida del pH, el análisis químico, la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la cromatografía de gases son usadas por algunos autores para evaluar diferentes aspectos del fenómeno de la carbonatación [33, 48-51]. También se utilizan algunas técnicas menos comunes, como la espectroscopia de

fotoelectrones de rayos X (XPS) [52-53] o la gammadensimetría [47]. Recientemente se están empezando a usar técnicas más avanzadas, como la difracción de neutrones, para complementar el estudio de la carbonatación [54-55]. Esta técnica ha sido utilizada también para la elaboración de la presente Tesis.

### 1.3.2. MODELOS PARA PREDECIR LA 'PROFUNDIDAD DE CARBONATACIÓN'

La mayor parte de los modelos existentes para predecir la 'profundidad de carbonatación' en el hormigón están basados en soluciones de la ecuación de difusión de la ley de Fick, cuya formulación matemática básica se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Siendo  $C$ , en este caso, la concentración de  $\text{CO}_2$ ,  $D$  el coeficiente de difusión,  $t$  el tiempo, y  $x$  la profundidad de penetración del  $\text{CO}_2$ .

La resolución de esta ecuación variando las condiciones iniciales y de contorno da lugar a diferentes soluciones, en las cuales se basan algunos de los modelos que a continuación se explican. El modelo más sencillo derivado de una solución de esta ecuación considera la 'profundidad' de carbonatación proporcional a la raíz cuadrada del tiempo según la siguiente expresión:

$$x = k \cdot \sqrt{t}$$

donde  $x$  es la profundidad de penetración del agresivo,  $\text{CO}_2$ , (mm),  $k$  es la 'velocidad' de avance del mismo ( $\text{mm/año}^{1/2}$ ) y  $t$  es el tiempo (año). Calculando la constante de proporcionalidad o 'velocidad' de carbonatación para un cierto tiempo, esta ecuación se puede utilizar para predecir 'profundidades' a diferentes edades del hormigón. Algunos autores han planteado expresiones para calcular la 'velocidad' de carbonatación  $k$  en función de diferentes factores como la resistencia mecánica, la concentración de  $\text{CO}_2$ , la temperatura, el tiempo de curado, el tipo de cemento, o la humedad relativa [56-59]. Tuutti [60], Bakker [61], Papadakis [22, 43, 62-64] y Castellote [65], entre otros [66], proponen modelos basados en el coeficiente de difusión del  $\text{CO}_2$ , mientras que Parrott [67] formula su modelo en función de la permeabilidad al aire. A continuación se explican brevemente estos cinco modelos.

1. El modelo de Tuutti [60], basado en la difusión de fronteras móviles, considera que el frente de carbonatación avanza según el modelo de la raíz del tiempo y supone que todo el  $\text{CO}_2$  reacciona con las fases sólidas de forma que detrás del frente de carbonatación, la concentración de  $\text{CO}_2$  es cero, mientras que delante de él es 100%. Según Tuutti la zona de reacción está bien definida por un 'frente abrupto'. La expresión propuesta para hacer predicciones de la 'profundidad' de carbonatación a diferentes tiempos es la siguiente:

$$\frac{C_s}{C_x} = \sqrt{\pi \cdot \left( \frac{x/\sqrt{t}}{2 \cdot \sqrt{D}} \right) \cdot \exp \left( \frac{x^2/t}{4 \cdot D} \right) \cdot \text{erf} \left( \frac{x/\sqrt{t}}{2 \cdot \sqrt{D}} \right)}$$

$C_s$  es la concentración ambiental de  $\text{CO}_2$  ( $\text{kmol/m}^3$ ),  $C_x$  es la concentración de  $\text{CO}_2$  ligado en el hormigón ( $\text{kmol/m}^3$ ),  $x$  es la profundidad de carbonatación (m),  $t$  es el tiempo (s) y  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{m}^2/\text{s}$ ). Para calcular el  $\text{CO}_2$  ligado en el hormigón Tuutti utiliza la

siguiente fórmula:

$$C_x = \frac{C_a \cdot HD \cdot c}{56}$$

donde  $C_a$  es la concentración de CaO en el cemento (kg CaO/kg cemento),  $HD$  es el grado de hidratación,  $c$  es la cantidad de cemento por m<sup>3</sup> de hormigón (kg/m<sup>3</sup>) y 56 es el peso molecular del CaO. Para calcular el grado de hidratación Tuutti propone una tabla en la cual relaciona el grado de hidratación con la relación a/c. Tuutti asume que la difusión tiene lugar en estado no estacionario y que el coeficiente de difusión es constante y función únicamente del contenido de humedad del hormigón. Para estimar el coeficiente de difusión propone unos diagramas de la difusión efectiva del oxígeno en función de la relación a/c y de la humedad relativa para diferentes tipos de cementos y de relaciones a/c. Aunque los coeficientes de difusión del CO<sub>2</sub> y del O<sub>2</sub> no son idénticos, Tuutti establece que, dado que el contenido en humedad del hormigón es el parámetro determinante para la difusión de ambos gases, se pueden obtener medidas relativas satisfactorias.

2. El modelo propuesto por Bakker [61] considera que la carbonatación solo progresa si el hormigón está seco. Combinando los dos procesos, secado y carbonatación, la formulación del modelo es la siguiente:

$$x_n = A \cdot \sqrt{t_{eff,n}}$$

En esta ecuación  $x_n$  es la profundidad de carbonatación después del ciclo  $n$ -ésimo ( $n$ ) y  $t_{eff}$ , el tiempo efectivo de carbonatación, es igual a la suma de los períodos secos menos el tiempo que tarda el hormigón en secarse después de cada período húmedo, es decir:

$$t_{eff,n} = \left[ t_{d1} + t_{d2} - \left( \frac{x_1}{B} \right)^2 + t_{d3} - \left( \frac{x_2}{B} \right)^2 + \dots + t_{dn} + \left( \frac{x_{n-1}}{B} \right)^2 \right] = \sum_{i=1}^n t_{di} - \left[ \frac{x_{ci-1}}{B} \right]^2$$

donde  $t_{dn}$  es la duración del período  $n$ -ésimo (s), y  $A$  y  $B$  son funciones que definen la 'velocidad' de carbonatación y secado, respectivamente.

$$A = \sqrt{(2 \cdot D_c / a) \cdot (c_1 - c_2)}$$

$$B = \sqrt{(2 \cdot D_v / b) \cdot (c_3 - c_4)}$$

En la ecuación de la carbonatación  $D_c$  es el coeficiente de difusión del CO<sub>2</sub> para una distribución determinada de humedad en los poros (m<sup>2</sup>/s),  $(c_1 - c_2)$  es la diferencia de concentración de CO<sub>2</sub> entre el aire y el frente de carbonatación (kg/m<sup>3</sup>), y  $a$  es la cantidad de sustancia alcalina en el hormigón (kg CaO/m<sup>3</sup> hormigón) que puede calcularse mediante la expresión siguiente:

$$a = C_a \cdot HD \cdot c \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{CaO}}$$

donde  $C_a$  es la concentración de CaO en el cemento (kg CaO/100kg cemento),  $HD$  es el grado de hidratación,  $c$  es la cantidad de cemento por m<sup>3</sup> de hormigón (kg/m<sup>3</sup>) y  $M_{CO_2}$  y  $M_{CaO}$  son las masas moleculares del CO<sub>2</sub> y el CaO respectivamente.

En la ecuación del secado  $D_v$  es el coeficiente de difusión efectivo del vapor de agua para una distribución de humedad en los poros determinada (m<sup>2</sup>/s),  $b$  es la cantidad de agua libre que

puede evaporarse del hormigón ( $\text{kg/m}^3$ ), y  $(c_3 - c_4)$  es la diferencia de concentración de vapor de agua entre el frente de secado y el exterior del hormigón ( $\text{kg/m}^3$ ).

3. Papadakis [22, 43, 62-64] propone un modelo basado en la raíz cuadrada del tiempo en el cual la constante de proporcionalidad se relaciona con las cantidades de portlandita, gel C-S-H y silicatos dicálcico y tricálcico, así como con la concentración de  $\text{CO}_2$  y con su coeficiente efectivo de difusión. La fórmula general para calcular la ‘profundidad de carbonatación’ es la siguiente:

$$x_c = \sqrt{\frac{2 \cdot D_{e,\text{CO}_2} \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CH}] + 3[\text{CSH}] + 3[\text{C}_3\text{S}] + 2[\text{C}_2\text{S}]} \cdot t}$$

El denominador de esta expresión es la concentración molar total de CaO en forma de materiales carbonatables. Considerando un material completamente hidratado  $[\text{C}_3\text{S}]$  y  $[\text{C}_2\text{S}]$  serían cero. Para calcular el coeficiente de difusión efectivo del  $\text{CO}_2$  Papadakis utiliza la siguiente expresión:

$$D_{e,\text{CO}_2} (\text{m}^2/\text{s}) = 1,64 \cdot 10^{-6} \cdot \varepsilon_p^{1,8} \cdot \left(1 - \frac{RH}{100}\right)^{2,2}$$

donde  $RH$  es la humedad relativa y  $\varepsilon_p$  es la porosidad de la pasta. Papadakis propone algunas expresiones simplificadas para calcular las concentraciones de los constituyentes carbonatables y la porosidad de la pasta, a partir de las cuales se obtiene la siguiente fórmula para calcular la ‘profundidad’ de carbonatación, utilizando las relaciones agua/cemento, árido/cemento, sus respectivas densidades, la humedad relativa y la concentración de  $\text{CO}_2$ :

$$x_c \approx 350 \cdot \left(\frac{\rho_c}{\rho_w}\right) \cdot \frac{\frac{w}{c} - 0,3}{1 + \frac{\rho_c}{\rho_w} \cdot \frac{w}{c}} \cdot \left(1 - \frac{RH}{100}\right) \cdot \left\{ \left(1 + \frac{\rho_c}{\rho_w} \cdot \frac{w}{c} + \frac{\rho_c}{\rho_a} \cdot \frac{a}{c}\right) \cdot y_{\text{CO}_2} \cdot t \right\}^{1/2}$$

4. El modelo de Castellote [65] se basa en los principios de los sistemas de ‘núcleo no reaccionado’ (unreacted-core) utilizados en procesos de ingeniería química, en los cuales el producto reaccionado permanece en el sólido como una capa de ceniza inerte. Aplicado a la carbonatación, el modelo considera que la etapa controlante es la difusión del  $\text{CO}_2$  a través de la parte carbonatada de la muestra. La primera ecuación del modelo, expresado en coordenadas cilíndricas, calcula la fracción convertida del sólido reactivo en un tiempo  $t$ :

$$X_s = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2$$

donde  $r$  es el radio del núcleo no reaccionado (cm) y  $R$  es el radio del cilindro considerado (cm). El tiempo para la conversión completa del reactivo  $\tau$  (s), es decir, para carbonatación completa, se calcula de la siguiente forma:

$$\frac{t}{\tau} = X_s + (1 - X_s) \cdot \ln(1 - X_s)$$

El coeficiente de difusión  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{\rho_s \cdot R^2}{4 \cdot b \cdot D \cdot C_{\text{CO}_2}}$$

donde  $b$  es el coeficiente estequiométrico para la reacción  $bS(s) + CO_2 \rightarrow \dots$ , y  $\rho_s$  es la fracción molar del reactivo en el sólido ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ). Castellote propone una expresión simplificada para la relación entre  $b$  y  $\rho_s$ :

$$\rho_s/b = (\text{mol calcite at fully carbonation at } 100\% CO_2/\text{cm}^3) \cdot RF \cdot CFP$$

Donde  $RF$  es un factor de reducción dependiente de la concentración de  $CO_2$ :

$$RF = 0,7705 \cdot [\%CO_2]^{0,0601}$$

Y  $CFP$  es un factor de corrección por fracciones volumétricas para muestras que no sean de pasta. Por último, relacionando la cantidad de calcita formada en carbonatación total al 100% de  $CO_2$  con la cantidad de  $CaO$  en la pasta, la expresión resultante es la siguiente:

$$\tau = \frac{2,905 \cdot 10^{-5} \cdot \%CaO_{\text{binder}} \cdot RF \cdot CFP \cdot R^2}{D \cdot C_{CO_2}}$$

5. El modelo de Parrott [67] está basado en el coeficiente de permeabilidad al aire. En este caso el exponente del tiempo no es siempre 0,5 sino que puede variar. La expresión matemática que lo describe es la siguiente:

$$x = 64 \cdot \frac{K^{0,4} \cdot t^n}{c^{0,5}}$$

donde  $K$  es el coeficiente de permeabilidad al oxígeno ( $10^{-16} \text{ m}^2$ ),  $x$  es la profundidad de carbonatación (m),  $t$  es el tiempo (años), y  $c$  es el material alcalino en el hormigón ( $\text{kg CaO}/\text{m}^3$  matriz cementicia), es decir, el  $CaO$  en la matriz de cemento hidratado que puede reaccionar con el  $CO_2$  y retrasar su velocidad de penetración. Este parámetro, dependiente de la composición del cemento, las proporciones de la mezcla de hormigón, las condiciones de exposición y la cantidad de cemento reaccionado, se puede deducir de las tablas propuestas por Parrott en función del tipo de cemento y de la HR, o bien se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$c = \frac{C \cdot C_a \cdot HD}{\left(\frac{C}{3,12}\right) \cdot 10^{-3} + (w \cdot 10^{-3})}$$

siendo  $C$  los kg de cemento por  $\text{m}^3$  de hormigón,  $C_a$  los kg de  $CaO$  por kg de cemento,  $w$  los kg de agua por  $\text{m}^3$  de hormigón, y  $HD$  el grado de hidratación. El diferente contenido en humedad en los hormigones es tenido en cuenta en este modelo de dos formas, por un lado, calculando el coeficiente de permeabilidad al aire para humedades distintas del 60% y, por otro, haciendo evolucionar el exponente del tiempo  $n$  en función de la HR.

Basándose en medidas experimentales, Parrott propone una expresión que relaciona el coeficiente de permeabilidad con el de difusión:

$$D = 2,833 \cdot (K_{60})^{0,922}$$

Aparte de estos modelos empíricos, algunos autores han propuesto modelos más complejos para predecir la profundidad de carbonatación [46, 68-78], los cuales requieren el uso de métodos numéricos y programas de elementos finitos para su resolución.

### 1.3.3. REACCIÓN DEL CO<sub>2</sub> Y FORMACIÓN DE CaCO<sub>3</sub>. RELACIÓN CON EL FRENTE DE CAMBIO DE pH Y PERFILES DE CARBONATACIÓN

Existen varios aspectos relacionados con la carbonatación del hormigón: corrosión del acero, reacción/incorporación de CO<sub>2</sub>, estabilización del cemento de aluminato cálcico [79-81], densificación de la capa más externa como barrera de protección y aumento de la resistencia mecánica [82-88], entre otros. De todos ellos la corrosión por carbonatación ha sido y es, sin duda, el más estudiado. Diversos grupos han investigado la corrosión del acero por carbonatación tanto en disolución [89-92] como en morteros y hormigones [66, 89, 93-102]. En ambos casos se han empleado técnicas electroquímicas con el objetivo de esclarecer los mecanismos de la corrosión por carbonatación, así como la influencia de los diferentes parámetros involucrados (pH, concentración de álcalis, concentración de CO<sub>2</sub> y de O<sub>2</sub>, etc.). En los estudios con morteros y hormigones se utiliza, además, la coloración por fenolftaleína para determinar la penetración del frente de cambio de pH.

En particular, la carbonatación, desde el punto de vista de la reacción del CO<sub>2</sub> con las fases hidratadas del cemento, ha suscitado la atención de los investigadores desde la mitad del siglo pasado hasta nuestros días, sin que pueda afirmarse que sea un asunto completamente resuelto a día de hoy. En este periodo, se ha evolucionado desde los primeros estudios para la valoración de la cantidad de carbonato cálcico formado, hasta el establecimiento de modelos que permiten realizar, en determinados supuestos, predicciones del avance del frente de carbonatación y del consiguiente riesgo de corrosión. Las nuevas técnicas, como la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), la gammadensimetría y la difracción de neutrones, están permitiendo un mejor conocimiento del proceso y ayudando a la elaboración de nuevos modelos más ajustados y con una mejor calidad de predicción.

Además de delimitar mejor la profundidad del frente de carbonatación, los estudios basados en el cálculo de la cantidad de carbonato cálcico formado han permitido conocer mejor los mecanismos de reacción. Uno de los primeros estudios cuantitativos de la carbonatación desde el punto de vista de la formación de carbonato cálcico fue realizado por Leber et al. en 1956 [48], los cuales, mediante análisis químico y suponiendo que todo el CO<sub>2</sub> absorbido reacciona con la cal para formar carbonato cálcico, estimaron el grado de carbonatación en diferentes morteros y hormigones. En este estudio se sugiere algo que posteriormente se ha ido comprobando: la carbonatación no sólo afecta al hidróxido cálcico, sino que también tiene lugar en otros constituyentes del cemento.

En 1959 Steinour [103], basándose en resultados previos, concluyó que todo el CaO presente en el cemento Portland, excepto el correspondiente al CaSO<sub>4</sub>, puede convertirse en CaCO<sub>3</sub>. A partir de esta deducción, propuso una fórmula para calcular la cantidad de CO<sub>2</sub> que se puede incorporar por carbonatación a presión atmosférica:

$$\%CO_2 = 0,785 \cdot (\%CaO - (0,7 \cdot \%SO_3)) + (0,71 \cdot \%Na_2O) + (0,4675 \cdot \%K_2O)$$

En 1962 Hunt et al. [104] midieron las cantidades de CO<sub>2</sub> absorbido en pastas sometidas a diferentes tratamientos previos y carbonatadas a altas concentraciones de CO<sub>2</sub>, realizando una digestión en ácido clorhídrico y absorbiendo el gas generado en ascarita. En este estudio se concluye que las cantidades de agua evaporable determinan la velocidad de reacción de CO<sub>2</sub>.



En 1974 Pihlajavaara et al. [33], a partir de resultados de TGA y de cromatografía de gases, estimaron las cantidades de CO<sub>2</sub> combinadas en pastas de cemento de relaciones a/c 0,3 y 0,45 estabilizadas en atmósferas de humedad relativa 40 y 70%.

En 1988 Parrott et al. [41] compararon mediante TGA y fenolftaleína la carbonatación de una estructura de hormigón expuesta en interior y en exterior. De este estudio se concluye que la carbonatación no siempre muestra un frente abrupto de reacción. En 1989 Rahman et al. [42] utilizaron también el TGA y la fenolftaleína para comparar pastas de cemento carbonatadas en atmósferas de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, llegando a la conclusión de que existen zonas parcialmente carbonatadas identificables mediante TGA, pero no con fenolftaleína. Estos autores representaron las cantidades de carbonato cálcico, portlandita y agua de C-S-H en función de la distancia a la superficie, indicando su forma sigmoideal, pero sin realizar ajustes a funciones matemáticas.

En 1991 Papadakis et al. [43], mediante el uso de estas dos técnicas, TGA y fenolftaleína, encontraron la existencia de un frente marcado de carbonatación para humedades relativas por encima del 50%, pero no para humedades inferiores. Ese mismo año Parrott [44] utilizó de nuevo el TGA de forma cuantitativa para estudiar la influencia de la HR, de la relación a/c y de la presencia de adiciones en la carbonatación de pastas. En este trabajo se relacionan las ganancias de peso con las pérdidas de carbonato del TGA y con la porosidad. Posteriormente, en 1996, Gaztañaga [45], utilizando también TGA, comparó las cantidades de CO<sub>2</sub> absorbidas en pastas de cemento fabricadas con diferentes cementos, y observando que, a medida que aumenta el tiempo de carbonatación, la descomposición del carbonato cálcico se desplaza hacia mayores temperaturas.

Por otro lado, en 2002 Houst et al. [50] analizaron las cantidades de carbonato formadas en función de la profundidad mediante un equipo especial constituido por un horno de inducción en el que tiene lugar la descomposición térmica de carbonatos, y un analizador de Infrarrojo para el CO<sub>2</sub>, llegando a la conclusión de que no existe una correlación simple entre las medidas de la profundidad de carbonatación determinadas mediante fenolftaleína y los perfiles de profundidad de la cantidad de carbonato. Estos autores ajustaron los datos de las cantidades de CO<sub>2</sub> en función de la distancia a la superficie a funciones del tipo  $y = \frac{a_1}{1 + \exp\left(a_2 - \frac{a_3}{x}\right)}$ .

Recientemente, en 2006, Chang et al. [51] han probado, mediante varias técnicas analíticas (TGA, XRD, FTIR, pH, fenolftaleína), la existencia de tres zonas: una totalmente carbonatada con pH inferior a 9, otra parcialmente carbonatada con pH entre 9 y 11,5, y una tercera zona nada carbonatada con pH superior a 11,5, señalando por primera vez que la profundidad de carbonatación determinada mediante la fenolftaleína es aproximadamente la mitad exterior de la profundidad real del frente de carbonatación.

Algunos estudios se han centrado en la relación entre la carbonatación de la portlandita y la del C-S-H, evaluando ambos procesos separadamente. Kobayashi et al. [49] estudiaron en 1994 la relación entre la carbonatación del C-S-H y la profundidad de carbonatación indicada por la fenolftaleína en diferentes estructuras y probetas de hormigón. Estos autores compararon la relación calcio/silicio (Ca/Si) en la zona incolora de la fenolftaleína y en la zona coloreada por la misma, comprobando su disminución como consecuencia de la carbonatación del C-S-H, y la formación de carbonato cálcico y sílice. En 2007, Thiery et al. [46], a partir de ensayos de TGA y

gammadensimetría, concluyen que, a pesar de que la carbonatación de la portlandita es inicialmente más rápida que la del C-S-H, esta situación se invierte una vez se han formado una capa de microcristales de carbonato cálcico en la superficie de los cristales de portlandita, la cual puede llegar incluso a dejar residuos de portlandita sin carbonatar. Tanto en este trabajo como en el de Villain et al. de 2007 [47] representan las cantidades de portlandita y carbonato cálcico en función de la distancia a la superficie, pero no ajustan los perfiles a funciones.

#### 1.3.4. CARBONATACIÓN NATURAL Y ACELERADA

Los procesos de carbonatación natural son generalmente muy lentos a causa del bajo contenido en  $\text{CO}_2$  de la atmósfera, del orden de 0,04% en volumen, de forma que en determinados hormigones muy densos los efectos de este fenómeno pueden no aparecer hasta pasados varios años o decenios desde su puesta en servicio. La lentitud del proceso ha llevado a algunos investigadores a realizar estudios acelerados utilizando porcentajes de  $\text{CO}_2$  mayores que el atmosférico para intentar predecir su comportamiento a largo plazo. A la vista de los resultados obtenidos, la correlación entre los ensayos acelerados y los naturales no está clara en todos los casos, por lo que los mecanismos de reacción parecen ser diferentes según cuál sea la concentración de  $\text{CO}_2$ . Verbeck en 1958 [37] apuntó como posible causa de las diferencias entre las carbonataciones a diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$ , la influencia indirecta que puede ejercer la concentración de  $\text{CO}_2$  en la humedad interior del hormigón. Según Verbeck, altas concentraciones de  $\text{CO}_2$  pueden aumentar la humedad interna del hormigón debido a la mayor velocidad de reacción y evolución del agua; a bajas concentraciones de  $\text{CO}_2$  la humedad interna no aumenta por encima de la humedad exterior.

En general, se acepta que a concentraciones por debajo del 3-4% de  $\text{CO}_2$  el proceso es similar al que ocurre al carbonatar en el aire o en ambientes naturales. Existen algunos estudios que describen la correspondencia en las profundidades de carbonatación en ensayos naturales y acelerados con bajas concentraciones de  $\text{CO}_2$ . Ho et al. en 1987 [30] comprobaron que la profundidad de carbonatación de probetas carbonatadas al 4% durante una semana era similar a la de probetas carbonatadas en ambiente de laboratorio a lo largo de un año. En 2003 Sanjuan et al. [105] concluyeron que realizar ensayos de 7-15 días de carbonatación al 4-5% de  $\text{CO}_2$  es un procedimiento adecuado para calcular velocidades de carbonatación, ya que se obtiene aproximadamente la misma profundidad que al cabo de un año al natural.

En cuanto a las similitudes entre la microestructura generada por carbonatación natural y por acelerada, existen opiniones diversas. En el trabajo de microscopia realizado por Al-Kadhimi et al. en 1996 [85] se afirma que la microestructura de una pasta de cemento que ha sufrido carbonatación natural y la de una que se ha carbonatado en atmósfera de  $\text{CO}_2$  no difieren. El trabajo de Castellote et al. de 2009 [106], más centrado en la reacción de las fases, confirma que bajas concentraciones de  $\text{CO}_2$ , inferiores al 4%, no modifican de forma drástica la microestructura que se obtiene en la carbonatación natural. Sin embargo, a mayores concentraciones, 10 y 100%, la microestructura es totalmente diferente. En el estudio realizado en 2005 por Anstice et al. [36], en el cual carbonataron probetas de pasta a diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$  (0,03, 5 y 100%) hasta que la fenolftaleína indicó la 'carbonatación total', encontraron que los valores de pH de las disoluciones en los poros variaban significativamente con la concentración de  $\text{CO}_2$  de la atmósfera de carbonatación, así como la mineralogía y la estructura de los poros de las fases sólidas presentes en las probetas

carbonatadas. La norma europea actualmente en vigor para materiales de reparación [107] se basa en la realización de ensayos al 1% de  $\text{CO}_2$  durante 56 días en atmósferas de humedad controlada del 60% para determinar la profundidad de carbonatación mediante la coloración por fenolftaleína, aunque no establece ninguna relación entre esa carbonatación y la natural.

Otra forma de acelerar el proceso de carbonatación, además de utilizar mayores concentraciones de  $\text{CO}_2$  gas, es usar  $\text{CO}_2$  en estado supercrítico ( $\text{SCCO}_2$ ), el cual se alcanza a partir de 73 bar y  $31^\circ\text{C}$ . En estas condiciones el  $\text{CO}_2$  tiene un comportamiento intermedio entre líquido y gas en cuanto a su densidad y a sus propiedades de transporte. Las condiciones supercríticas implican muy baja viscosidad y tensión superficial, de forma que en términos de difusión el  $\text{SCCO}_2$  puede ser tratado como un gas denso. Este tipo de experimentación es de una gran importancia y en los últimos años se están realizando investigaciones relacionadas con el almacenamiento geológico de  $\text{CO}_2$  en condiciones supercríticas y la interacción del mismo con los materiales que lo rodean, aunque todavía existen pocas publicaciones relacionadas con la carbonatación supercrítica de materiales de base cemento y sus diferencias y similitudes con la carbonatación con  $\text{CO}_2$  gas. Una de las primeras contribuciones importantes en este campo fue la realizada por Short et al. en 2001 [108]. El estudio, basado en investigaciones anteriores que indicaban que el  $\text{SCCO}_2$  seco no reaccionaría con la pasta de cemento, siendo necesaria la presencia de agua en la muestra o en el  $\text{CO}_2$  para producir la carbonatación, concluye que en muestras secas la reacción es independiente de la relación a/c, carbonatándose completamente los silicatos anhidros, y permaneciendo la portlandita prácticamente sin reaccionar. Al contrario, en muestras húmedas casi toda la portlandita se carbonata mientras que la reacción de los silicatos anhidros aumenta con la relación a/c debido al aumento de la porosidad. En estos casos, el proceso de carbonatación supercrítica da lugar a reducciones importantes en el diámetro de poro, así como en la porosidad total.

Recientemente, algunos estudios han comparado los efectos de la carbonatación con  $\text{SCCO}_2$  y con  $\text{CO}_2$  gas. En 2006 García-González et al. [109] concluyeron que, mientras que en la carbonatación natural es la difusión del  $\text{CO}_2$  en los poros la etapa controlante, en la supercrítica es la disolución de los iones de calcio de la portlandita y del gel C-S-H la etapa que controla. En 2008 Garcia-Gonzalez et al. [110] estudiaron la ralentización de la carbonatación supercrítica de la portlandita y el aumento de la velocidad de carbonatación del C-S-H, con respecto a la natural. También en 2008 Hidalgo et al. [111] observaron la microestructura de muestras sometidas a carbonatación natural y supercrítica, concluyendo que en condiciones naturales el carbonato cálcico está originado principalmente por la carbonatación de la portlandita, sufriendo el gel una polimerización menor, mientras que en condiciones supercríticas se forman depósitos de carbonato cálcico en la superficie de las partículas de portlandita inhibiendo su posterior disolución. En cuanto a la evolución de la porosidad, Garcia-Gonzalez et al. [112] encontraron que muestras carbonatadas en condiciones supercríticas desarrollan mayor volumen de poros de gel que las carbonatadas al natural. Rimmele et al. [113] también estudiaron la evolución de la porosidad de pastas de cemento sometidas a  $\text{SCCO}_2$  simulando condiciones de pozos geológicos,  $90^\circ\text{C}$  y 280 bar. Además de la aparición de frentes concéntricos de carbonatación y disolución, también observaron una disminución inicial de la porosidad debido al sellado producido por la precipitación de carbonato cálcico. A medida que avanza la reacción empieza a aumentar la porosidad debido a la disolución y reapertura de los poros, llegando al final a valores cercanos a los iniciales.

### 1.3.5. LOS MATERIALES DE BASE CEMENTO COMO SUMIDEROS DE CO<sub>2</sub>

En el proceso de fabricación de cemento se emiten alrededor de 0,8 toneladas de CO<sub>2</sub> por tonelada de producto, de las cuales aproximadamente el 60% proviene de la descarbonatación de la materia prima de base carbonato cálcico para obtener CaO y el resto procede del consumo de combustibles. Como ya se ha explicado, la reacción de carbonatación del hormigón fija el CO<sub>2</sub> atmosférico de forma irreversible. Esta capacidad de reabsorción de las emisiones de CO<sub>2</sub> de los productos derivados del cemento ha despertado recientemente un gran interés en el ámbito medioambiental, no solo por su dimensión de protección del medio natural, sino también por su relevancia económica al representar una posible disminución del coste de las emisiones de CO<sub>2</sub> del sector industrial del cemento. En los últimos años se han realizado algunos trabajos con el objetivo de calcular el alcance de este fenómeno en EEUU [114-115] y en Europa [116-125]. Los porcentajes de absorción obtenidos por los diferentes autores varían en función de las suposiciones y aproximaciones realizadas, lo cual no permite su fácil extrapolación ni generalización. En el proyecto llevado a cabo en los países nórdicos por el Danish Technological Institute [116-121] se asume que el 100% del CaO presente en la portlandita y en las fases AFt y AFm, así como el 50% del CaO presente en el gel C-S-H, puede transformarse en carbonato cálcico, lo cual significa que el 75% de todo el CaO presente en el clinker original puede carbonatarse. Las suposiciones y estimaciones consideradas en este trabajo están basadas en ensayos experimentales de carbonatación acelerada, así como en datos de la bibliografía. En el trabajo llevado a cabo en Inglaterra [122], basado también en datos de la bibliografía, se considera que se puede llegar a carbonatar entre 0,5 y 0,63% del CaO del cemento. El trabajo llevado a cabo en España [124] en 2010 por Galan et al. está basado en ensayos de carbonatación natural en pastas y en hormigones en los cuales se ha medido la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida en las diferentes probetas.

Además de estos trabajos, algunos autores han realizado estudios menos exhaustivos relacionados también con el secuestro de CO<sub>2</sub> en los materiales de base cemento. Fernandez Bertos et al. [126] proponen el uso de la tecnología de la carbonatación acelerada como método para el secuestro de CO<sub>2</sub>, calculando, de forma teórica, a partir de la fórmula propuesta por Steinour en 1959 [103], la máxima capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> en función de la composición química del material.

Para poder predecir cuánto CO<sub>2</sub> se absorberá en los materiales de base cemento durante un período de tiempo es necesario conocer la evolución de la combinación de CO<sub>2</sub> con el tiempo, así como la influencia de las diferentes variables que condicionan el proceso. Como ya se ha comentado, la profundidad de carbonatación y la cantidad de CO<sub>2</sub> que reacciona con las fases del cemento hidratado no se comportan de igual forma, es decir, los modelos y ecuaciones utilizados para predecir la profundidad no pueden ser usados para calcular las cantidades de CO<sub>2</sub> que se han absorbido. La mayoría de los trabajos que han tratado la absorción de CO<sub>2</sub> consideran que el CaO se puede carbonatar hasta un cierto valor máximo y usan este valor para hacer predicciones a largo plazo. En el trabajo de Castellote et al. [54] de 2008 se evalúa la evolución de las fases mayoritarias de tres tipos de pasta de cemento sometidas a un proceso de carbonatación acelerada al 100% de CO<sub>2</sub>. En la revisión bibliográfica efectuada no se han encontrado, exceptuando en el trabajo indicado anteriormente, datos de ajustes temporales de la cantidad de CO<sub>2</sub> combinado, ni de velocidades de reacción, en materiales de base cemento.

## 2. OBJETIVO DEL TRABAJO

El objetivo principal de esta Tesis es profundizar en el estudio del fenómeno de la carbonatación del hormigón desde el punto de vista de la absorción de  $\text{CO}_2$ , así como de su relación con el avance del frente de cambio de pH. El conocimiento de las cantidades de las fases que reaccionan resulta esencial para perfeccionar la predicción de la vida útil de las estructuras de hormigón armado y para evaluar el efecto sumidero de  $\text{CO}_2$  de estos materiales.

Dentro de este objetivo general se engloban los siguientes objetivos parciales.

- Encontrar las variables que determinan el avance del frente de cambio de pH para poder predecir su evolución temporal. Para ello se estudia la relación entre la 'velocidad' de avance del frente y las características del hormigón, del cemento y del ambiente.
- Evaluar los modelos de predicción de avance del frente de cambio de pH, sus variables críticas y las estimaciones obtenidas con cada uno de ellos, comparándolos con los resultados experimentales.
- Analizar la evolución temporal de la absorción de  $\text{CO}_2$  y su relación con las características del hormigón, del cemento y del ambiente de exposición.
- Establecer las correspondencias en cuanto a la absorción de  $\text{CO}_2$  entre carbonatación natural y acelerada, en diferentes condiciones de humedad relativa y concentración ambiental de  $\text{CO}_2$ .
- Determinar las similitudes y diferencias entre la carbonatación con  $\text{CO}_2$  gas y con  $\text{CO}_2$  supercrítico.
- Estudiar la evolución de la portlandita y del gel C-S-H en relación a la absorción de  $\text{CO}_2$  y al avance del frente de pH.
- Encontrar las ecuaciones que definen la distribución espacial del  $\text{CO}_2$  y de la portlandita en el hormigón expuesto a carbonatación.
- Relacionar los fenómenos de avance del frente de cambio de pH y de absorción de  $\text{CO}_2$ , tanto desde el punto de vista espacial como temporal, para diferentes ambientes de carbonatación.

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para estudiar la evolución de la carbonatación en el hormigón se han llevado a cabo una serie de ensayos encaminados a relacionar los parámetros que caracterizan al material con las cinéticas de carbonatación. Para ello se fabricaron varias series de probetas, las cuales se sometieron a diferentes procesos de carbonatación. Antes, después y durante las carbonataciones, las probetas fueron analizadas mediante el uso de técnicas instrumentales cualitativas y cuantitativas.

#### 3.1. PROBETAS FABRICADAS

En la **Tabla 1** se presentan las características de las probetas de pasta, mortero y hormigón que se prepararon para este estudio. Además de la geometría de las probetas, sus dimensiones, la relación agua/cemento, el tipo de cemento y la dosificación, se indica también el tiempo de curado al que fueron sometidas cada una de ellas. En todos los casos el curado se realizó en cámara húmeda con humedad relativa (HR) del 99%. Las probetas curadas durante un tiempo inferior a 28 días, una vez terminado su tiempo de curado, se mantuvieron en el laboratorio a humedad y temperatura ambiente hasta que cumplieron los 28 días de edad. Las geometrías de las probetas se pueden apreciar en la **Figura 1**.

**Tabla 1. Resumen de las principales características de las probetas fabricadas.**

	Geometría Dimensiones	agua/ cemento	Cemento	Dosificación	Curado
<b>Pastas</b>	Prismas 1x1x6 cm	0,6	1 a 12 de la Tabla 2	-	2 días
<b>Pastas</b>	Prismas 1x1x6 cm	0,45	1 a 15 de la Tabla 2	-	2 días
<b>Pastas</b>	Cilindros 1x5 cm	0,5	CEM I 42,5R	-	28 días
<b>Pastas</b>	Cilindros 1x5 cm	0,45	CEM I 42,5R	-	28 días
<b>Pastas</b>	Prismas 1x1x6 cm	0,5	CEM I 42,5R I 42,5R/SR	-	2 días
<b>Pastas</b>	Cilindros 1x5 cm	0,5 (Agua deuterada )	CEM I 42,5R	-	28 días
<b>Morteros</b>	Cilindros 7,5x15 cm	0,5	1 a 10 de la Tabla 6	Cemento: arena 1:3	28 días
<b>Hormigones</b>	Cilindros 7,5x15 cm	0,6	1 a 12 de la Tabla 2	Tabla 4	2 días
<b>Hormigones</b>	Cilindros 7,5x15 cm	0,45	1 a 15 de la Tabla 2	Tabla 4	2 días

Para la fabricación de probetas prismáticas de pasta se utilizaron 12 tipos de cemento para las de relación a/c 0,6 y 15 tipos para las de a/c 0,45. Las cantidades de clínker de los cementos, el tipo de adiciones, el fabricante y la procedencia de los mismos se encuentran en la **Tabla 2**. Los correspondientes análisis químicos se encuentran en la **Tabla 3**.

Figura 1. Probetas fabricadas de hormigón, mortero y pasta.



Tabla 2. Cementos utilizados para la fabricación de probetas de pasta y hormigón.

	CEMENTO	% CLINKER	ADICIONES	FABRICANTE	PROVINCIA
1	CEM I 42,5R	95-100	Sin adiciones	Lafarge-Asland	Toledo
2	I 42,5R/ SR	95-100	Sin adiciones	Uniland	Barcelona
3	CEM II/B-LL 32,5N	65-79	Caliza	Cemex	Alicante
4	CEM II/A-M (V-L) 42,5R	80-94	Ceniza , Caliza	Portland-Valderrivas	Madrid
5	CEM II/B-M (S-V) 42,5N	65-79	Escoria, Ceniza	Holcim	Almería
6	CEM II/A-P 42,5R	80-94	Puzolana	CEISA	Las Palmas
7	CEM II/B-P 32,5N	65-79	Puzolana	Cemex	Toledo
8	CEM II/A-S 52,5N	80-94	Escoria	Tudela Veguín	León
9	CEM II/A-V 42,5R	80-94	Ceniza volante	Lemona	Vizcaya
10	CEM II/B-V 32,5R	65-79	Ceniza volante	Cosmos	Córdoba
11	III/B 32,5N/SR	20-34	Escoria	Alfa	Santander
12	III/C 32,5N/SR/BC	5-19	Escoria	Cemex	Tarragona
13	CEM IV/B (V) 32,5N	45-64	Ceniza volante	Alfa	Santander
14	CEM II/A-L 42,5R	80-94	Caliza	Cosmos	Huelva
15	III/A 42,5N/SR	35-64	Escoria	Tudela Veguín	Oviedo

Tabla 3. Análisis químico de los cementos utilizados para las probetas de pasta y hormigón.

	CEMENTO	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% SO <sub>3</sub>	% MgO	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O	% Cl <sup>-</sup>
1	CEM I 42,5R	20,18	4,49	2,64	63,83	3,45	2,28	-	0,95	0,010
2	I 42,5R/SR	20,45	3,45	3,59	62,77	3,20	1,39	0,09	0,61	0,003
3	CEM II/B-LL 32,5N	16,83	4,30	2,20	55,96	3,06	2,40	0,24	0,86	0,035
4	CEM II/A-M (V-L) 42,5R	22,02	10,04	2,39	57,15	7,16	2,56	0,47	1,16	0,001
5	CEM II/B-M (S-V) 42,5N	25,00	8,70	2,50	54,20	2,76	2,72	0,45	0,52	0,050
6	CEM II/A-P 42,5R	31,45	6,26	3,36	52,64	2,60	0,20	-	-	0,030
7	CEM II/B-P 32,5N	26,24	8,58	6,62	49,23	3,40	6,21	1,36	1,07	0,006
8	CEM II/A-S	21,72	7,53	2,81	60,11	3,01	2,00	0,43	0,83	0,002
9	CEM II/A-V 42,5R	21,63	5,81	3,97	56,31	3,48	1,94	0,71	0,96	0,030
10	CEM II/B-V 32,5R	29,19	10,25	2,53	48,58	2,92	2,82	0,20	1,10	0,001
11	III/B 32,5N/SR	26,40	10,60	2,47	45,95	2,72	3,12	0,27	0,70	0,011
12	III/C 32,5N/SR/BC	30,04	10,12	1,16	46,82	3,80	5,80	0,06	0,37	0,075
13	CEM IV/B 32,5N	32,23	12,32	4,20	41,05	2,64	2,14	0,41	1,59	0,003
14	CEM II/A-L 42,5R	18,33	4,81	3,22	62,01	3,15	0,83	0,18	0,69	0,010
15	III/A 42,5N/SR	26,60	8,50	2,50	55,60	2,10	4,80	-	0,70	-

Con los mismos cementos y las mismas relaciones a/c se fabricaron probetas de hormigón cuyas dosificaciones se encuentran en la **Tabla 4**. Los hormigones fabricados con 300kg de cemento por m<sup>3</sup> de hormigón se consideran representativos de edificación, y los de 400 kg/m<sup>3</sup> de obra civil.

Tabla 4. Dosificaciones de los hormigones.

DOSIFICACIÓN TIPO EDIFICACIÓN		DOSIFICACIÓN TIPO OBRA CIVIL	
Cemento	300 kg	Cemento	400 kg
Grava 6-12 mm	1144 kg	Grava 6-16 mm	949 kg
Arena 0-2 mm	820 kg	Arena 0-2,5 mm	297 kg
Agua	180 kg	Arena 0-5 mm	614 kg
a/c	0,6	Agua	180 kg
		a/c	0,45



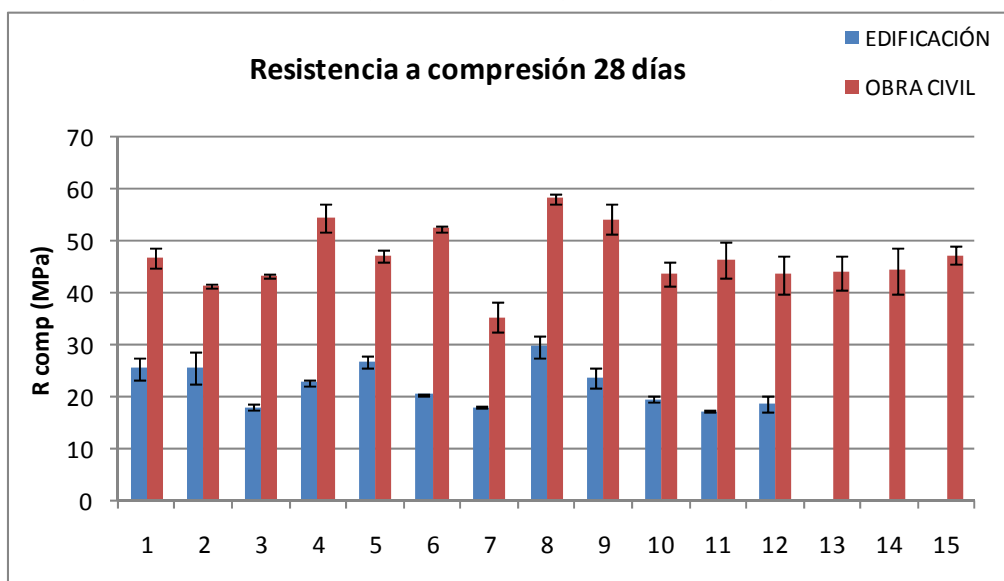
Para fabricar las probetas con la dosificación tipo edificación se utilizaron áridos gruesos redondeados y arena completamente silíceas; para la dosificación tipo obra civil se usaron áridos gruesos de machaqueo y arena silícea con una pequeña parte caliza. En el amasado de los hormigones de la dosificación tipo obra civil se utilizó el aditivo Superfluidificante Melcret 222 para conseguir hormigones de consistencias aceptables. En la **Tabla 5** se encuentran las cantidades de aditivo utilizadas así como los centímetros de asiento medidos mediante el ensayo de asentamiento [127] y las correspondientes consistencias, según la clasificación de la Instrucción Española de Hormigón Estructural EHE 2008 [8].

**Tabla 5. Consistencia de los hormigones fabricados con la dosificación tipo obra civil.**

	ASIENTO (cm)	CONSISTENCIA	ADITIVO (ml)
<b>1</b>	18	Líquida	64
<b>2</b>	20	Líquida	64
<b>3</b>	8	Blanda	64
<b>4</b>	8	Blanda	64
<b>5</b>	6	Blanda	50
<b>6</b>	5,5	Plástica-Blanda	64
<b>7</b>	5	Plástica	45
<b>8</b>	6	Blanda	65
<b>9</b>	4,5	Plástica	45
<b>10</b>	17,5	Líquida	65
<b>11</b>	4	Plástica	64
<b>12</b>	13,5	Fluida	56,5
<b>13</b>	12	Fluida	50
<b>14</b>	12	Fluida	65
<b>15</b>	5	Plástica	50

En la **Figura 2** están representados los valores de la resistencia a compresión a la edad de 28 días de las probetas de hormigón tipo edificación y tipo obra civil, obtenidos tras el ensayo realizado basado en la norma UNE-EN 12390-3:2003 [128]. Para realizar este ensayo se utilizó una prensa Ibertest con capacidad máxima de 1500 kN, en la cual se ensayaron probetas cilíndricas de 7,5x15 cm previamente curadas durante 28 días en cámara de HR cercana al 99%, y con la cara superior refrentada con mortero de azufre antes del ensayo. Se incluyen en este apartado estos resultados experimentales de resistencia a compresión puesto que se considera que, así como los resultados de consistencia, forman parte de las características de los hormigones utilizados. En el apartado de resultados se incluyen aquéllos relacionados directamente con los ensayos de carbonatación.

Figura 2. Resistencias a compresión a 28 días probetas de hormigón de 7,5x15 cm.



Para la fabricación de probetas cilíndricas de mortero se utilizaron los cementos indicados en la **Tabla 6**, y se prepararon con dosificación de mortero normalizado, con relación arena:cemento 1:3. Después de los 28 días de curado las probetas se cortaron en varias partes para poder caracterizar cada una de ellas con diferentes técnicas.

Se prepararon también probetas de pasta con cemento tipo I sin adiciones y relaciones a/c 0,45 y 0,5, así como probetas con agua deuterada de relación a/c 0,5. Dado que el agua deuterada tiene densidad  $1,1 \text{ g/cm}^3$ , la relación masa/volumen no es igual que en el agua normal, correspondiendo 0,5 g de agua deuterada a  $0,45 \text{ cm}^3$ .

Tabla 6. Cementos utilizados para la fabricación de probetas de mortero.

	CEMENTO	% CLINKER	ADICIONES	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% SO <sub>3</sub>	% MgO
<b>M1</b>	CEM I 52,5R	95-100	-	19,33	4,52	3,66	64,53	3,55	2,04
<b>M2</b>	CEM I 42,5R	95-100	-	18,96	4,96	2,74	64,00	3,61	1,63
<b>M3</b>	BL I 52,5R	95-100	-	21,30	4,43	0,34	69,01	2,96	1,38
<b>M4</b>	I 52,5 R/SR	95-100	-	19,24	4,59	4,49	63,34	3,30	2,99
<b>M5</b>	CEM II/A-L 42,5R	80-94	Caliza	17,55	4,47	3,25	60,45	3,40	2,18
<b>M6</b>	CEM II/A-P 42,5R	80-94	Puzolana	22,49	6,30	4,53	57,50	2,99	3,48
<b>M7</b>	CEM II/A-V 42,5R	80-94	Ceniza	23,34	7,57	3,70	56,54	3,59	1,68
<b>M8</b>	II/A-S 42,5R/SR	80-94	Escoria	21,61	4,77	4,31	61,34	2,58	2,02
<b>M9</b>	CEM II/A-S 42,5R	80-94	Escoria	20,93	5,25	4,37	62,11	2,49	2,05
<b>M10</b>	I 42,5R/SR	95-100	-	19,86	4,51	4,08	61,95	3,36	1,93

### 3.2. PRE-TRATAMIENTOS Y CARBONATACIONES

Las probetas fabricadas se sometieron a diferentes procesos de carbonatación, algunas de ellas con un tratamiento previo antes de carbonatar. En la **Tabla 7** se muestra un resumen de las carbonataciones realizadas.

**Tabla 7. Tratamientos de carbonatación realizados.**

Pre-tratamiento		Carbonatación	% CO <sub>2</sub>	Ambiente	Tiempo
-		Natural	0,04	Exterior protegido de la lluvia	4 años
				Exterior no protegido	
				Interior	
Estabilización 50 días	11% HR	Acelerada	0,5	11% HR	1 año
	23% HR			23% HR	
	33% HR			33% HR	
	53% HR			53% HR	
	65% HR			65% HR	
Estabilización 60 días a 60% HR		Acelerada	1	60% HR	3 ciclos de 100 horas
Estabilización 50 días	11% HR	Acelerada	100	11% HR	24 horas
	23% HR			23% HR	
	33% HR			33% HR	
	53% HR			53% HR	
	65% HR			65% HR	
Estabilización 90 días	33% HR	Acelerada	100	33% HR	8-12 horas
	53% HR			53% HR	
	65% HR			65% HR	
	75% HR			75% HR	
	90% HR			90% HR	
Estabilización 50 días	11% HR	Supercrítica	100 (SCCO <sub>2</sub> )	100 bares 50 °C	24 horas
	23% HR				
	33% HR				
	53% HR				
	65% HR				
Estabilización 50 días	11% HR	Supercrítica	100 (SCCO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O)	100 bares 50 °C	24 horas
	23% HR				
	33% HR				
	53% HR				
	65% HR				

Las carbonataciones naturales, a presión atmosférica de  $\text{CO}_2$ , se llevaron a cabo en el exterior, tanto protegido de la lluvia como no protegido, y en el interior (Figura 3), es decir, en ambientes con humedades relativas y temperaturas variables. Los rangos de variación de la humedad relativa, temperatura y concentración de  $\text{CO}_2$  en cada uno de los tres ambientes, así como los correspondientes valores medios se encuentran en la Tabla 8.

**Figura 3. Ambientes de carbonatación natural.**



**Tabla 8. HR, T y  $[\text{CO}_2]$  en ambientes de carbonatación natural.**

Ambiente	Humedad relativa (%)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$[\text{CO}_2]$ (ppm)
Interior	24-68	13-25	400-850
	Valor medio: 38	Valor medio: 22	
Exterior	27-97	0-31	400
	Valor medio: 57	Valor medio: 16	

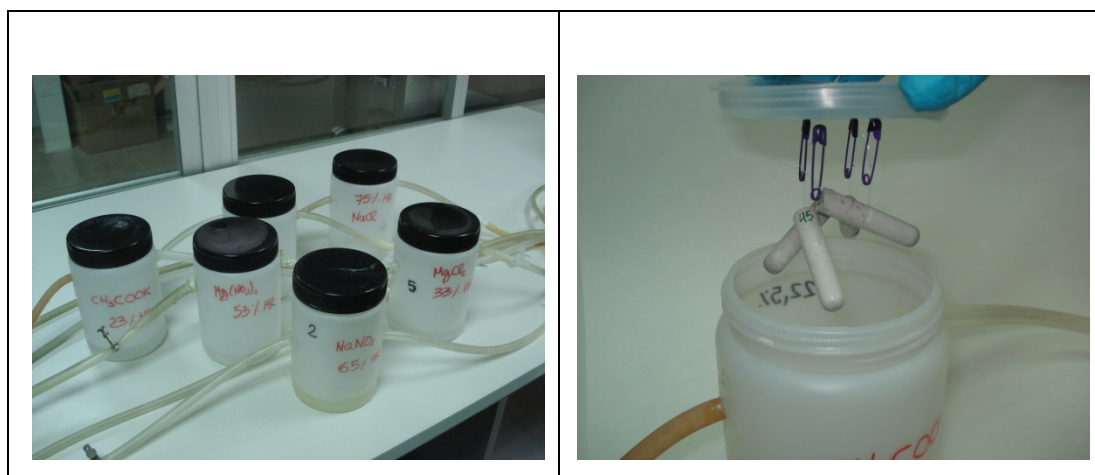
Las carbonataciones aceleradas al 0,5% de CO<sub>2</sub> y al 100% de CO<sub>2</sub> se realizaron en atmósferas de humedad relativa constante y temperatura ambiente también prácticamente constante, alrededor de 20-25°C. Para conseguir las atmósferas de HR constantes se utilizaron disoluciones de sales saturadas (Tabla 9).

**Tabla 9. Disoluciones saturadas utilizadas para las atmósferas de HR constante.**

Disolución saturada	LiCl	CH <sub>3</sub> COOK	MgCl <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaNO <sub>2</sub>	NaCl	BaCl <sub>2</sub>
HR a 25°C (%)	11	23	33	53	65	75	90

Las carbonataciones al 0,5% de CO<sub>2</sub> durante un año y al 100% de CO<sub>2</sub> durante 24 horas se realizaron utilizando el montaje experimental que se muestra en la **Figura 4**. Las carbonataciones al 100% de CO<sub>2</sub> durante 8-12 horas se llevaron a cabo en un equipo de difracción de neutrones, D1B, en el Instituto Laue Langevin en Francia, en el cual se realizaron medidas in-situ durante el proceso, como se explica más adelante en el apartado de técnicas de caracterización.

**Figura 4. Montaje para carbonataciones aceleradas a HR constante.**



Las carbonataciones al 1% de CO<sub>2</sub> al 60% de HR se realizaron en una cámara de carbonatación con programación automática de humedad, temperatura y concentración de CO<sub>2</sub>.

Por último, las carbonataciones con CO<sub>2</sub> supercrítico, tanto sin agua como con agua, se realizaron en el laboratorio de gases supercríticos de Matgas, Barcelona, en un reactor de 300 ml a una presión de 100 bares y a una temperatura de 50 °C.

En la **Tabla 10** se encuentra un resumen de las probetas que se fabricaron y los correspondientes procesos de carbonatación a los que se sometieron.

**Tabla 10. Resumen de las probetas fabricadas y los procesos de carbonatación.**

Carbonatación	Pastas prismas 1x1x6 cm	Hormigones cilindros 7,5x15 cm	Pastas cilindros 1x5 cm	Mortero cilindros 7,5x15 cm
Natural	X	X	X	
Acelerada 0,5% CO <sub>2</sub>			X	
Acelerada 1% CO <sub>2</sub>				X
Acelerada 100% CO <sub>2</sub>			X	
Supercrítica			X	
Supercrítica con agua			X	

### 3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas utilizadas para caracterizar los materiales fueron las siguientes:

- 3.3.1. Análisis térmico gravimétrico (TGA) y Análisis térmico diferencial (DTA).
- 3.3.2. Indicador de pH disolución de fenolftaleína.
- 3.3.3. Difracción de rayos X (XRD).
- 3.3.4. Difracción de neutrones (ND).
- 3.3.5. Medida de peso.
- 3.3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).
- 3.3.7. Porosimetría de Intrusión de Mercurio (MIP).
- 3.3.8. Nuclear resonant reaction analysis (NRRA).

A continuación se resumen los fundamentos básicos de cada una de ellas, su aplicación para este estudio, los parámetros tenidos en cuenta y las características de los ensayos realizados.

#### 3.3.1. ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO (TGA) Y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA)

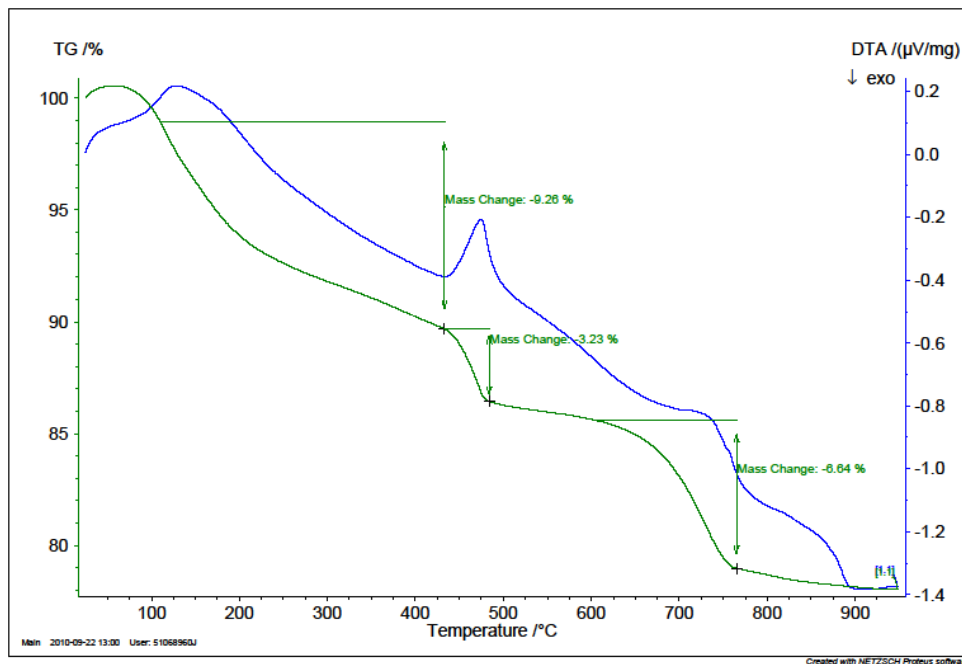
El análisis térmico gravimétrico (TGA) permite determinar la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura. En los TGA dinámicos la muestra a estudiar se calienta en una atmósfera determinada con una rampa de evolución de la temperatura controlada y durante el proceso se van registrando las variaciones de masa en función de la temperatura.

Al calentar muestras de pasta de cemento se producen dos descomposiciones identificables en las curvas del TGA. La primera de ellas, alrededor de 400°C, corresponde a la descomposición del Ca(OH)<sub>2</sub> para dar agua y CaO. Calculando la pérdida de masa de agua se puede conocer la cantidad de portlandita que hay en la muestra. La segunda transformación ocurre alrededor de 700°C y corresponde a la descomposición del CaCO<sub>3</sub> para dar CO<sub>2</sub> y agua. En este caso determinando la masa de CO<sub>2</sub> perdida se puede calcular la cantidad de carbonato cálcico que hay en la muestra. Además de estas dos fases, es posible determinar la cantidad de agua

combinada en el gel C-S-H y en las fases minoritarias de aluminatos y sulfo-aluminatos AFm y AFt a partir del agua que se pierde entre 110°C aproximadamente y el comienzo de la descomposición de la portlandita. Puesto que el agua perdida en ese rango de temperaturas es debida principalmente a la descomposición del C-S-H, a partir de aquí se la denominará ‘agua de gel C-S-H’. El agua perdida entre 20 y 110°C, que correspondería al agua evaporable, depende del ambiente en el que se encuentra la muestra y es fácilmente modificable, de forma que esta técnica no es apropiada para calcular el agua evaporable de las muestras.

El Análisis térmico diferencial (DTA) permite identificar los rangos de temperatura en los cuales ocurren las transformaciones de las fases presentes. Se basa en el registro de la temperatura de una muestra y en su comparación con la de un material inerte cuando se calientan en una atmósfera controlada a velocidad constante. Los cambios de temperatura en la muestra con respecto a la referencia se deben a procesos exotérmicos o endotérmicos, los cuales dan lugar a picos cuyas áreas dependen de la entalpía del proceso. En las muestras de pasta de cemento las descomposiciones del  $\text{Ca(OH)}_2$  y del  $\text{CaCO}_3$  son procesos endotérmicos, es decir, la muestra absorbe calor y disminuye su temperatura respecto a la de la muestra de referencia. En la **Figura 5** se representan las curvas típicas de TGA y DTA de una muestra de pasta de cemento parcialmente carbonatada. En ellas se indican las pérdidas de masa en los tres períodos mencionados.

**Figura 5. Curvas de TGA y DTA de una muestra de pasta de cemento.**



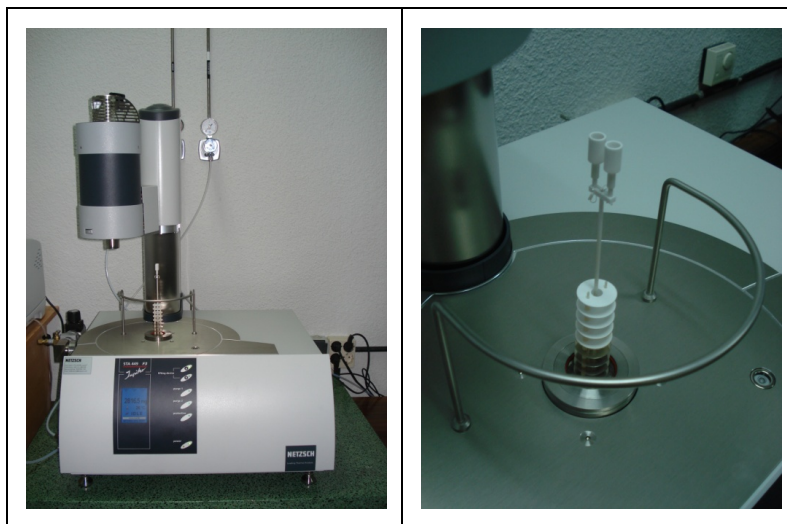
Los rangos de temperatura en los cuales se producen las transformaciones mencionadas pueden variar en función de factores instrumentales del equipo, como son la velocidad de calentamiento, la geometría del horno o la sensibilidad del equipo, y de factores dependientes de la muestra, como son la cantidad de muestra, la naturaleza de la misma o el tamaño de partícula [129]. Por esta razón es importante utilizar condiciones similares de medida y delimitar en cada muestra estos rangos de temperatura para poder así calcular correctamente las pérdidas de masa [130]. Además de las curvas de TGA y DTA, las respectivas derivadas



también dan información del proceso y en algunos casos permiten delimitar mejor los rangos de temperatura de las transformaciones.

Los ensayos presentados en este trabajo se realizaron en un equipo Perkin Elmer 7TA y en dos equipos Netzsch STA 409 y STA 449F3 (Figura 6).

**Figura 6. Equipo Simultaneous Thermal Analyzer STA 449F3 de Netzsch.**



Para los análisis se utilizaron entre 15 y 75 mg de muestras molidas en polvo de tamaño inferior a 90-100  $\mu\text{m}$ . En las muestras de hormigón se retiraron previamente los áridos gruesos y se realizó el análisis del ‘mortero’ del hormigón con objeto de obtener muestras representativas y homogéneas y evitar posibles distorsiones causadas por la presencia de áridos gruesos en determinadas zonas de las probetas. Se utilizaron velocidades de calentamiento de 4 y de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , comenzando a temperatura ambiente y terminando a 950-1000  $^{\circ}\text{C}$ , y atmósferas inertes de helio y de nitrógeno.

Dado que la naturaleza de las muestras cambia durante el proceso de carbonatación, no interesa expresar los resultados por gramos de muestra ya que de esta forma no se podrían comparar unos con otros. Para poder referenciar todos los resultados a un mismo valor, en este estudio se calcularon los porcentajes respecto a la masa de cemento que queda a 950-1000 $^{\circ}\text{C}$ , ‘ignited mass’, que es igual en todas las muestras, independientemente del  $\text{CO}_2$  que se haya absorbido o del agua que se haya ganado o perdido [40].

Para estimar el error de los valores obtenidos mediante esta técnica se realizaron varias medidas en diferentes muestras y, a partir del cálculo de las desviaciones de los datos respecto a los valores medios, se decidió fijar el error de los resultados en  $\pm 5\%$  del valor medido.

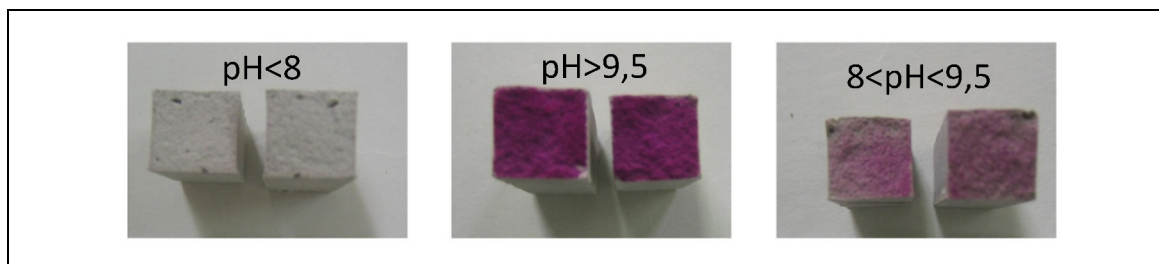
### 3.3.2. INDICADOR DE pH DISOLUCIÓN DE FENOLFTALEÍNA

El indicador de pH de fenolftaleína permite diferenciar tres zonas de pH, inferior a 8, donde la disolución se torna incolora, entre 8 y 9,5, donde adquiere una tonalidad rosa suave, y mayor de 9,5, donde adquiere un color rojo púrpura intenso (Figura 7). En la prevención de la corrosión del hormigón armado la coloración por fenolftaleína es una técnica muy utilizada ya que a pH por debajo de 8 el acero se puede corroer, mientras que a pH muy alcalinos se encuentra pasivo. A la profundidad que alcanza la zona de pH inferior a 8, zona incolora, se le



suele llamar ‘profundidad de carbonatación’.

**Figura 7. Tonalidades de la fenolftaleína.**



El ensayo de coloración por fenolftaleína se realizó fracturando la probeta en dos, según la norma UNE 112-011-94 [38]. Nada más romper la probeta, se retiró el polvo superficial de las caras recién fracturadas con un pincel e inmediatamente a continuación se aplicó mediante un pulverizador la disolución de fenolftaleína al 1% en alcohol etílico. En pocos minutos se produce la coloración de las diferentes zonas y mediante un calibre se mide la ‘profundidad de carbonatación’.

### 3.3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X (XRD) permite la identificación de las fases cristalinas presentes en una muestra. El fenómeno de difracción se produce como resultado de la interacción de los rayos X con los electrones de los átomos de las sustancias cristalinas, las cuales tienen una disposición ordenada de los átomos y una distancia interatómica similar a la longitud de onda de los rayos X. Para que se dé este fenómeno es necesario que se cumpla la ley de Bragg  $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$ , donde  $d$  es la distancia entre planos de átomos,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente, y  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz.

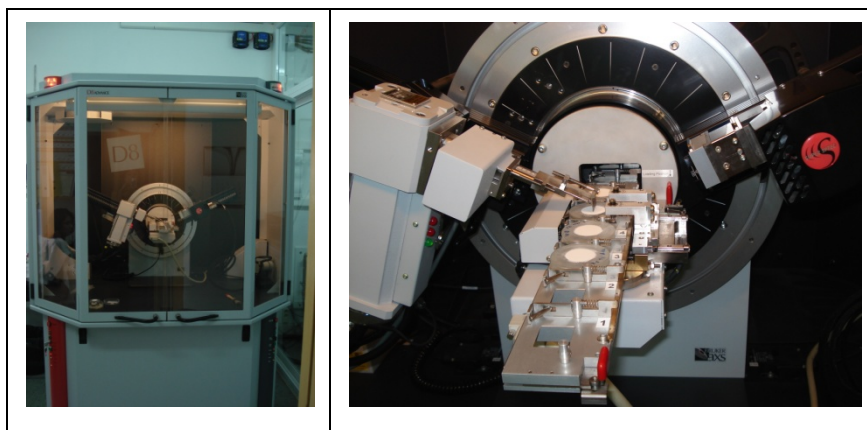
Puesto que cada sólido cristalino posee un difractograma característico esta técnica reconoce cada compuesto de forma unívoca y permite describirlo tanto desde un punto de vista cualitativo como cuantitativo.

En este trabajo la técnica de XRD se utilizó para identificar cada una de las muestras estudiadas, para corroborar algunos de los resultados obtenidos de otras técnicas y para comparar unas muestras con otras. En el cemento hidratado los principales compuestos cristalinos que se pueden identificar con XRD son la ettringita, la portlandita, la calcita, el cuarzo, el silicato dicálcico, el silicato tricálcico, y el ferrito-aluminato cálcico. En algunos casos, en muestras carbonatadas, se identifican también la vaterita y el aragonito, polimorfos del carbonato cálcico.

Los análisis se realizaron en un difractómetro de rayos X D8 Advance de BRUKER AXS (**Figura 8**) de geometría Bragg-Brentano  $\theta:\theta$ , con rendija Soller 1ª de 2.5°, sin monocromador y con detector ultra rápido de RX Lynxeye. Este difractómetro utiliza como fuente un tubo de rayos X con ánodo de cobre de 2,2 kW. Para generar los rayos X el equipo aplica, en primer lugar, una corriente de 30 mA para calentar el filamento del cátodo y así emitir electrones y, en segundo lugar, una diferencia de potencial de 40 kV para acelerar estos electrones hacia el ánodo, donde el choque provoca la emisión de rayos X en todas direcciones. Para realizar los ensayos se utilizaron 2-3 gramos de muestra molida de tamaño inferior a 90-100  $\mu\text{m}$ , y las condiciones

de medida, tiempo de paso, tamaño de paso, y rendijas, se fueron adaptando a cada serie de muestras en función de la relación intensidad/ruido necesaria.

**Figura 8. Difractómetro de rayos X D8 Advance de BRUKER AXS.**

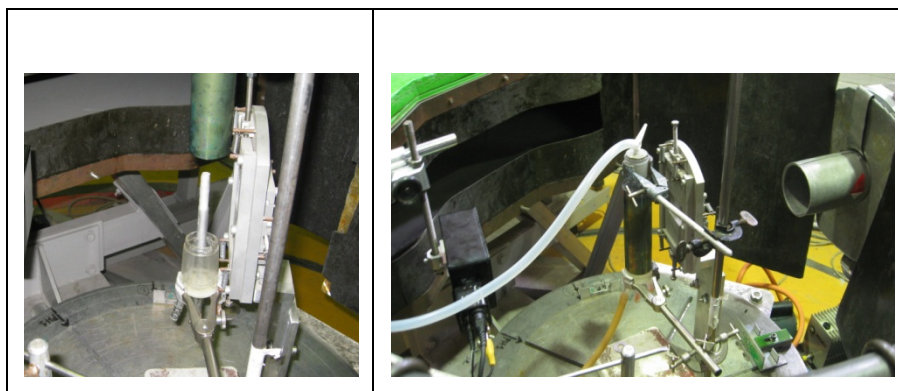


### 3.3.4. DIFRACCIÓN DE NEUTRONES (ND)

La diferencia principal entre las técnicas de difracción de neutrones (ND) y de rayos X es que los rayos X interactúan con los electrones de los átomos mientras que los neutrones lo hacen con los núcleos.

Los ensayos de difracción de neutrones realizados para este estudio se llevaron a cabo en el instrumento D1B del Instituto Laue Langevin (ILL) en Grenoble, Francia. Este instrumento permite montajes experimentales en los cuales se pueden realizar procesos de carbonatación in-situ a HR constantes y con flujo de  $\text{CO}_2$  mientras se van tomando difractogramas cada cierto tiempo (**Figura 9**). Además mediante esta técnica no es necesario moler las muestras sino que se irradia directamente la muestra sólida, obteniéndose así información del 'bulk' de la muestra. En este equipo se irradiaron con neutrones aproximadamente  $3 \text{ cm}^3$  de cada probeta ensayada. Se realizaron cinco experimentos de carbonatación in-situ, tres de ellos, a 33, 53 y 65% de HR, se midieron con neutrones de longitud de onda  $1,28 \text{ \AA}$ , y los otros dos, a 75 y 90% de HR, con neutrones de  $2,43 \text{ \AA}$ . A lo largo de los cinco procesos de carbonatación se fueron registrando difractogramas cada quince minutos y se fue siguiendo la evolución de las principales fases cristalinas, portlandita y calcita.

**Figura 9. Montaje para carbonataciones in-situ en instrumento de difracción de neutrones.**



### 3.3.5. MEDIDA DE PESO

Durante la carbonatación de los hormigones se combina  $\text{CO}_2$  y se pierde agua, de forma que el peso de los materiales se modifica. Además, en función de la humedad del ambiente donde se encuentre el elemento de hormigón y de si está expuesto a la lluvia o no, éste se secará o tomará agua del ambiente, en forma de agua evaporable o en forma de agua combinada por reacción con alguna de las fases anhidras. La medida del peso para caracterizar la evolución de la carbonatación es muy importante y complementaria a las demás técnicas mencionadas.

### 3.3.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite la observación e identificación de materiales con resoluciones de  $\mu\text{m}$  e incluso de  $\text{nm}$ . El funcionamiento de los microscopios SEM está basado en la focalización de un haz de electrones de alta energía, hasta 40 kV, y el barrido sobre la superficie de una muestra. Se utilizan una serie de lentes para ampliar y enfocar el haz y unas bobinas ir moviéndolo sobre la superficie. Mientras el haz focalizado barre la superficie, un detector va contando el número de electrones secundarios de baja energía que se emiten en cada punto de la superficie. La señal del detector se usa para modular la intensidad del haz de electrones del monitor, el cual se mueve sobre la pantalla al mismo tiempo que el haz de electrones de alta energía lo hace sobre la muestra, formándose así la imagen.

Se trata de una técnica muy importante en la caracterización de materiales como el hormigón o la pasta de cemento dada su compleja estructura y composición. Para el estudio de la carbonatación es especialmente importante puesto que permite diferenciar las zonas más o menos carbonatadas, así como las fases que permanecen no carbonatadas. Las observaciones se realizaron en un microscopio JSM-5400 de JEOL con tres detectores, uno de electrones secundarios, otro de electrones retro-dispersados y otro EDX de energía dispersiva, este último con rejilla de Si/Li (**Figura 10**). El voltaje utilizado para el haz de electrones fue de 20 kV. El tamaño de las imágenes se fue variando de acuerdo a las zonas de interés.

**Figura 10. Microscopio SEM JSM-5400 de JEOL.**



### 3.3.7. POROSIMETRÍA DE INTRUSIÓN DE MERCURIO (MIP)

La técnica de porosimetría de intrusión de mercurio (MIP) se utiliza para determinar el volumen y la distribución del tamaño de poro de sólidos, en rangos desde 300  $\mu\text{m}$  hasta 7,5 nm. El fundamento de la técnica está basado en la relación entre la presión que se requiere para introducir el mercurio en los poros y el tamaño de los mismos descrita por la ley de

Washburn [131] que considera poros cilíndricos:

$$r^p = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{\Delta p}$$

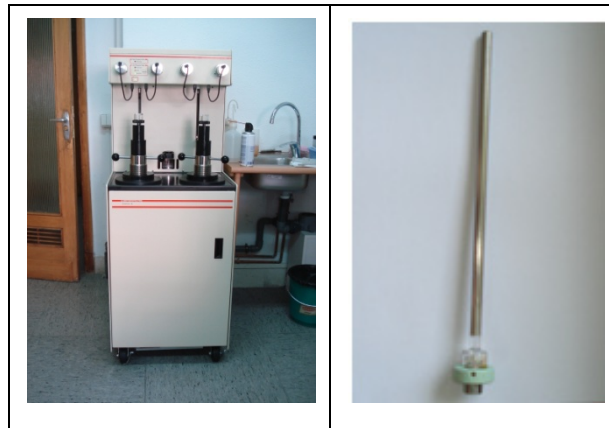
$\theta=141^\circ$  es el ángulo de contacto del mercurio con la superficie del sólido,  $\gamma=484$  mN/m es la tensión superficial del mercurio,  $r^p$  es el radio del poro y  $p$  es la presión aplicada.

El proceso se lleva a cabo empezando desde el vacío y aumentando lentamente la presión. A cada presión se va tomando el volumen de mercurio introducido en el sólido y mediante la ecuación de Washburn se calcula el radio de poro correspondiente al volumen de mercurio introducido.

La porosidad de los hormigones es una de las propiedades más importantes desde el punto de vista de la penetración de agresivos, en concreto en el estudio de la carbonatación la distribución porosa es un parámetro clave. La técnica MIP tiene limitaciones, puesto que considera poros cilíndricos, no tiene en cuenta los cuellos de botella, en algunos casos resulta destructiva produciendo grietas y dando resultados erróneos. A pesar de ello, en la mayoría de los casos da información muy valiosa sobre la estructura de los materiales.

Los ensayos de MIP fueron realizados en un equipo Auto Pore IV de Micromeritics (**Figura 11**) siguiendo la recomendación de la norma ASTM D4404.

**Figura 11. Porosímetro Auto Pore IV de Micromeritics.**



### 3.3.8. ANÁLISIS DE REACCIÓN NUCLEAR RESONANTE (NRRA)

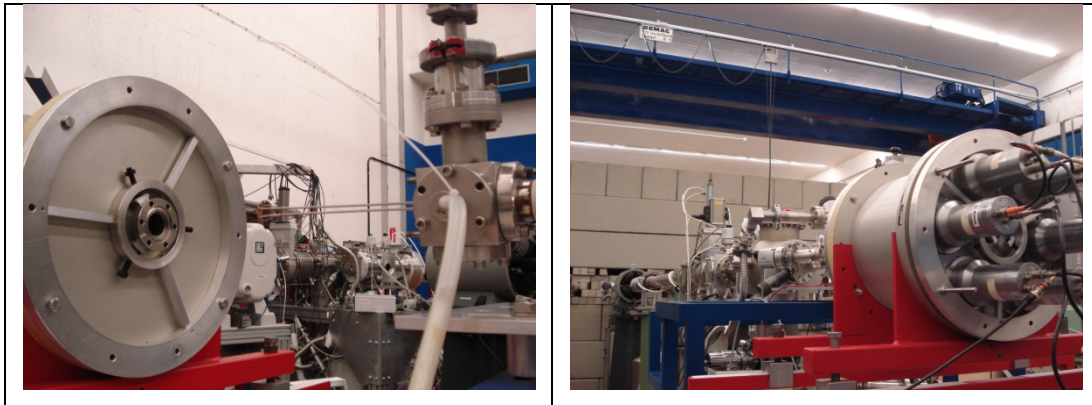
La técnica de análisis de reacción nuclear resonante (NRRA) está basada en la reacción resonante  $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha \gamma)^{12}\text{C}$  que se produce a 6,4 MeV entre los iones  $^{15}\text{N}$  con los cuales se bombardea una muestra y los átomos de  $^1\text{H}$  de la misma. Como resultado de esta interacción se forma  $^{16}\text{O}$ , el cual a su vez se desintegra en  $^{12}\text{C}$ , radiación  $\alpha$  y radiación  $\gamma$ . La radiación  $\gamma$ , que se emite a 4,4 MeV, se mide en un detector. La radiación emitida será proporcional al número de veces que ocurre la reacción entre el nitrógeno y el hidrógeno para dar oxígeno, es decir, será proporcional a la cantidad de hidrógeno disponible para que se produzca la reacción. La probabilidad de que ocurra la reacción entre el  $^{15}\text{N}$  y el  $^1\text{H}$  tiene un máximo en 6,4 MeV ya que a esa energía se produce una resonancia y la sección eficaz se hace máxima, obteniéndose entonces la información de cuánto hidrógeno hay en la muestra. Si se aumenta esa energía no se obtiene información de la superficie, pero al ir profundizando el haz en la muestra, éste irá

chocando con los átomos y se irá ralentizando, de forma que el nitrógeno irá perdiendo energía, hasta llegar a 6,4 MeV, que será cuando se produzca la reacción con el hidrógeno y cuando se detectarán los rayos  $\gamma$  emitidos. Es decir, a mayores energías se obtendrá información de cuánto hidrógeno hay a una determinada profundidad de la muestra. De esta forma, la energía del haz incidente se puede traducir en profundidad de la muestra, pudiéndose llegar hasta 2-3  $\mu\text{m}$ . Para poder convertir las intensidades en cantidades de hidrógeno y las energías en profundidades es necesario utilizar un patrón, conocer las densidades atómicas de los compuestos que se estén estudiando, así como el 'stopping power' de los átomos considerados.

Esta técnica permite medir la cantidad de hidrógeno en la muestra en función de la profundidad de la misma. Antes de realizar el ensayo las muestras se secan a vacío para eliminar el agua evaporable, de forma que los resultados de cantidad de hidrógeno se relacionan directamente con la cantidad de agua ligada en la muestra.

Los ensayos de NRRA se realizaron en un acelerador tándem Dynamitron de 4 MeV en la Ruhr-Universität de Bochum, Alemania (**Figura 12**).

**Figura 12. Acelerador tándem Dynamitron.**



Se trata de una técnica muy interesante para el estudio de la carbonatación puesto que, como ya se ha dicho, en la reacción de las fases hidratadas del cemento con el  $\text{CO}_2$  se libera agua ligada, que puede pasar a ser evaporable. Al ir analizando las muestras en profundidad se puede ir determinando la evolución de la carbonatación desde el punto de vista de la reducción de agua combinada.

Para resumir lo expuesto hasta ahora, en la **Tabla 11** se recopilan y relacionan las series de probetas fabricadas con los procesos de carbonatación a los que fueron sometidas y con las técnicas usadas para su caracterización.

**Tabla 11. Probetas, carbonataciones y técnicas de caracterización.**

	Pastas prismas 1x1x6 cm NATURAL	Hormigones cilindros 7,5x15 cm NATURAL	Pastas cilindros 1x5 cm NATURAL	Pastas cilindros 1x5 cm 0,5% CO <sub>2</sub>	Pastas cilindros 1x5 cm 100% CO <sub>2</sub>	Pastas cilindros 1x5 cm SCCO <sub>2</sub>	Mortero cilindros 7,5x20 cm 1% CO <sub>2</sub>
TGA-DTA	X	X		X	X	X	X
Indicador de pH Fenolftaleína		X		X	X	X	X
Difracción de rayos X					X		
Difracción de neutrones					X		
Medida de peso	X		X	X	X	X	
SEM	X						
PIM	X			X	X	X	
NRRA					X		

## 4. RESULTADOS

Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo se presentan a continuación en dos bloques, el primero de carbonatación natural y el segundo de acelerada. En cada una de estas dos partes se analizan los resultados obtenidos en los correspondientes ensayos referidos en el desarrollo experimental.

### 4.1. CARBONATACIÓN NATURAL

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de las carbonataciones naturales de probetas de pasta y hormigón en tres ambientes diferentes durante cuatro años. Además se incluyen los resultados de las carbonataciones de probetas de pasta, tanto prismáticas como cilíndricas, fabricadas con cemento tipo I sin adiciones, expuestas durante dos años en los mismos tres ambientes.

#### 4.1.1. PASTAS

##### 4.1.1.1. Cantidad de CO<sub>2</sub> vs tiempo

En las **Figuras 13-15** se encuentran representados los valores medidos de CO<sub>2</sub> por gramo de cemento en las probetas de a/c 0,6 en el exterior protegido de la lluvia, en el exterior no protegido y en el interior, respectivamente, a lo largo de cuatro años. En las **Figuras 16-18** se encuentran los datos correspondientes a las probetas de a/c 0,45 en los tres ambientes y a lo largo también de cuatro años. Además de los valores medidos a diferentes tiempos de ensayo, tanto en las representaciones gráficas como en los cálculos, se incluye el CO<sub>2</sub> inicial de los cementos, es decir, el valor a tiempo cero. Todos los porcentajes de CO<sub>2</sub> se refieren a peso de cemento a 950-1000°C, es decir, sin agua ni carbonato cálcico. Como se ha explicado en el desarrollo experimental, los errores de estos datos se han estimado en  $\pm 5\%$  del valor medido.

Los datos de CO<sub>2</sub> en función del tiempo se ajustan en la mayoría de las probetas estudiadas a funciones exponenciales del tipo  $y = y_0 + A \cdot e^{-x/\tau}$ , donde  $y_0$  es el valor máximo,  $A$  es la amplitud, es decir, la diferencia entre el valor inicial y el máximo, y  $\tau$  es el tiempo que tarda  $y$  en alcanzar el valor  $y(x = \tau) = y_0 + \frac{A}{e}$ . Los ajustes a las funciones exponenciales se encuentran también representadas en las **Figuras 13-18**. Los valores de  $y_0$ ,  $A$  y  $\tau$  obtenidos para cada uno de los ajustes se encuentran en las **Tablas 12-17**. De las probetas situadas en el ambiente interior y en el exterior protegido de la lluvia se dispone de datos suficientes para realizar todos los ajustes. Sin embargo, de algunas de las probetas del ambiente exterior no protegido de la lluvia no se tienen más de tres datos experimentales y, puesto que para realizar el ajuste de una función de tres parámetros son necesarios al menos cuatro puntos, en estos casos no se han calculado los parámetros de la función.



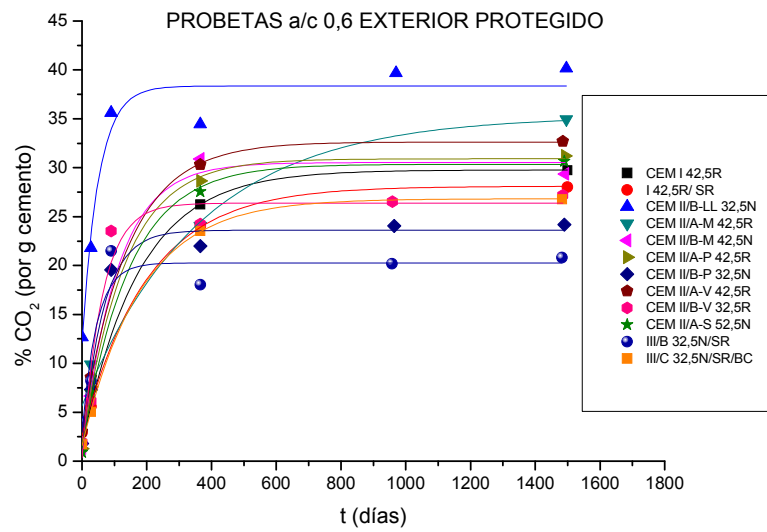
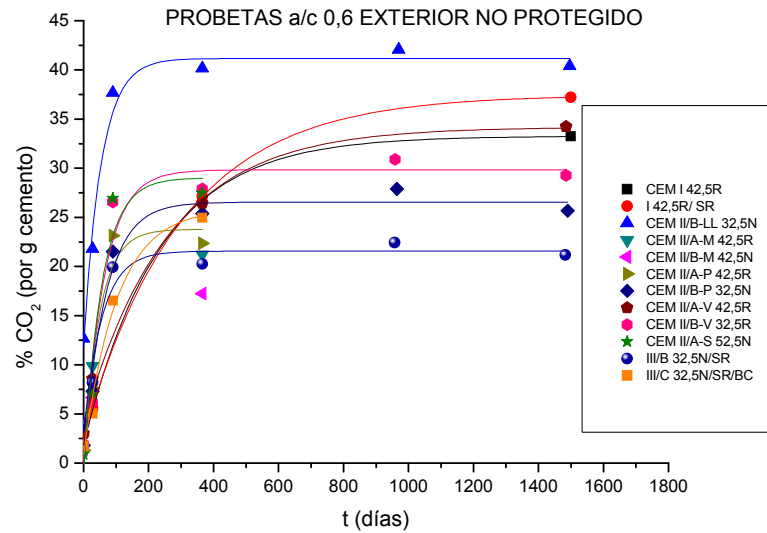
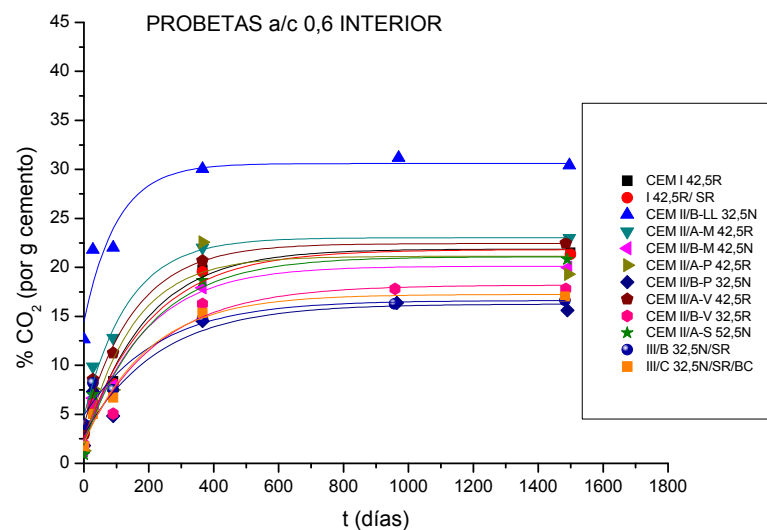
Figura 13. % CO<sub>2</sub> vs tiempo en probetas a/c 0,6 en el exterior protegido de la lluvia.Figura 14. % CO<sub>2</sub> vs tiempo en probetas a/c 0,6 en el exterior no protegido.Figura 15. % CO<sub>2</sub> vs tiempo en probetas a/c 0,6 en el interior.



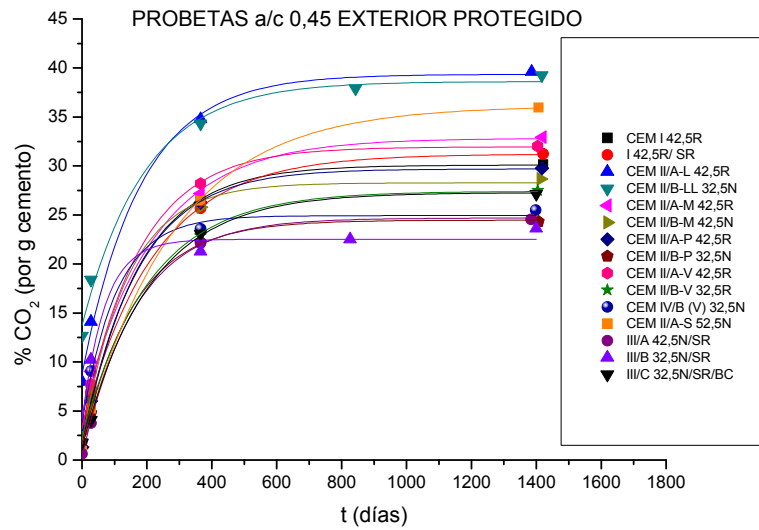
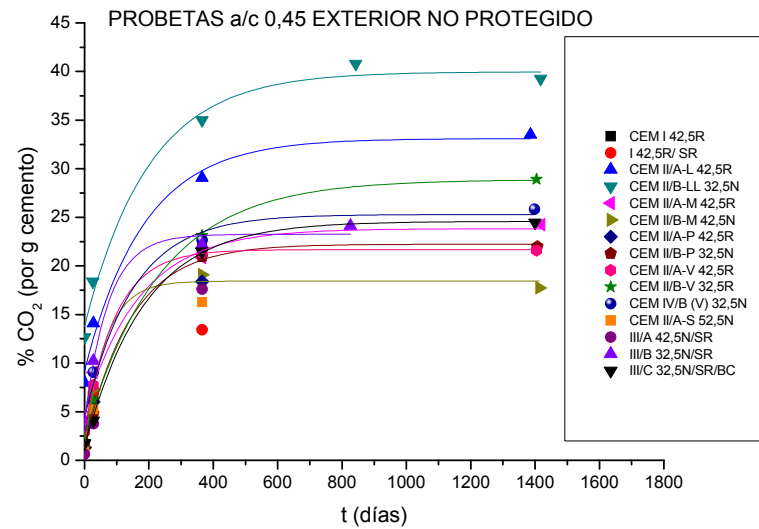
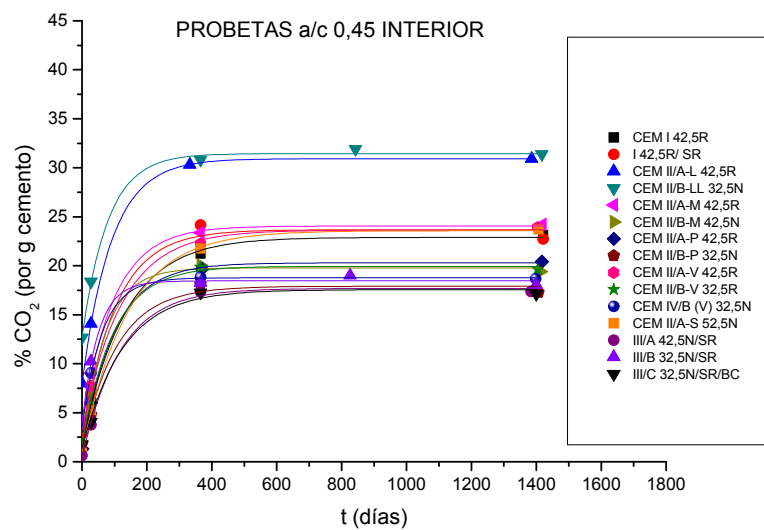
Figura 16. % CO<sub>2</sub> vs tiempo en probetas a/c 0,45 en el exterior protegido de la lluvia.Figura 17. % CO<sub>2</sub> vs tiempo en probetas a/c 0,45 en el exterior no protegido de la lluvia.Figura 18. % CO<sub>2</sub> vs tiempo en probetas a/c 0,45 en el interior.

Tabla 12. Coeficientes ajustes probetas a/c 0,6 en exterior protegido.

EXTERIOR PROTEGIDO a/c 0,6	$y_0$ (% CO <sub>2</sub> )	A (% CO <sub>2</sub> )	$\tau$ (días)	Coeficiente R <sup>2</sup>
CEM I 42,5R	29,8%	-28,2%	176,0	1,000
I 42,5R/ SR	28,1%	-25,5%	202,6	0,999
CEM II/B-LL 32,5N	38,4%	-26,3%	50,3	0,958
CEM II/A-M 42,5R	35,3%	-29,6%	363,5	0,988
CEM II/B-M 42,5N	30,5%	-29,8%	109,0	0,994
CEM II/A-P 42,5R	30,9%	-29,3%	132,1	0,999
CEM II/B-P 32,5N	23,6%	-22,6%	64,2	0,981
CEM II/A-V 42,5R	32,6%	-29,5%	140,6	1,000
CEM II/B-V 32,5R	26,4%	-26,0%	61,8	0,950
CEM II/A-S 52,5N	30,4%	-29,0%	145,2	0,999
III/B 32,5N/SR	20,3%	-17,3%	44,7	0,904
III/C 32,5N/SR/BC	26,8%	-25,2%	181,5	1,000

Tabla 13. Coeficientes ajustes probetas a/c 0,6 en exterior no protegido.

EXTERIOR NO PROTEGIDO a/c 0,6	$y_0$ (% CO <sub>2</sub> )	A (% CO <sub>2</sub> )	$\tau$ (días)	Coeficiente R <sup>2</sup>
CEM I 42,5R	33,3%	-31,4%	232,5	1,000
I 42,5R/ SR	37,5%	-34,8%	301,9	1,000
CEM II/B-LL 32,5N	41,2%	-29,3%	53,6	0,976
CEM II/A-M 42,5R	-	-	-	-
CEM II/B-M 42,5N	-	-	-	-
CEM II/A-P 42,5R	23,8%	-23,6%	49,1	0,941
CEM II/B-P 32,5N	26,5%	-25,7%	67,7	0,979
CEM II/A-V 42,5R	34,2%	-30,0%	259,7	0,995
CEM II/B-V 32,5R	29,8%	-29,9%	62,9	0,946
CEM II/A-S 52,5N	29,0%	-29,8%	55,7	0,936
III/B 32,5N/SR	21,6%	-18,5%	56,1	0,960
III/C 32,5N/SR/BC	25,9%	-25,0%	102,5	0,985

Tabla 14. Coeficientes ajustes probetas a/c 0,6 en interior.

EXTERIOR INTERIOR a/c 0,6	$y_0$ (% CO <sub>2</sub> )	A (% CO <sub>2</sub> )	$\tau$ (días)	Coeficiente R <sup>2</sup>
CEM I 42,5R	21,9%	-20,0%	187,8	0,990
I 42,5R/ SR	21,8%	-19,1%	206,3	0,989
CEM II/B-LL 32,5N	30,6%	-16,1%	101,5	0,879
CEM II/A-M 42,5R	23,0%	-18,2%	134,9	0,984
CEM II/B-M 42,5N	20,1%	-17,8%	188,3	0,976
CEM II/A-P 42,5R	21,1%	-19,3%	148,5	0,910
CEM II/B-P 32,5N	16,3%	-13,3%	229,5	0,914
CEM II/A-V 42,5R	22,4%	-18,5%	156,4	0,985
CEM II/B-V 32,5R	18,2%	-15,8%	231,0	0,954
CEM II/A-S 52,5N	21,1%	-19,1%	201,4	0,962
III/B 32,5N/SR	16,6%	-11,7%	226,0	0,956
III/C 32,5N/SR/BC	17,2%	-15,2%	197,5	0,988

Tabla 15. Coeficientes ajustes probetas a/c 0,45 en exterior protegido.

EXTERIOR PROTEGIDO a/c 0,45	$y_0$ (% CO <sub>2</sub> )	A (% CO <sub>2</sub> )	$\tau$ (días)	Coeficiente R <sup>2</sup>
CEM I 42,5R	30,1%	-28,3%	174,7	1,000
I 42,5R/ SR	31,2%	-28,0%	222,0	0,999
CEM II/A-L 42,5R	39,4%	-30,6%	181,4	0,997
CEM II/B-LL 32,5N	38,6%	-24,9%	193,6	0,994
CEM II/A-M 42,5R	32,8%	-28,1%	218,5	0,997
CEM II/B-M 42,5N	28,3%	-26,4%	138,7	0,998
CEM II/A-P 42,5R	29,7%	-28,2%	170,1	1,000
CEM II/B-P 32,5N	24,5%	-22,9%	163,3	0,999
CEM II/A-V 42,5R	32,0%	-28,7%	175,8	1,000
CEM II/B-V 32,5R	27,4%	-25,0%	207,3	0,999
CEM IV/B (V) 32,5N	24,9%	-21,1%	106,2	0,997
CEM II/A-S 52,5N	39,2%	-37,7%	345,8	0,999
III/A 42,5N/SR	24,7%	-24,3%	167,2	0,999
III/B 32,5N/SR	22,5%	-18,4%	70,6	0,992
III/C 32,5N/SR/BC	27,3%	-26,0%	206,2	0,999

Tabla 16. Coeficientes ajustes probetas a/c 0,45 en exterior no protegido.

EXTERIOR NO PROTEGIDO a/c 0,45	$y_0$ (% CO <sub>2</sub> )	A (% CO <sub>2</sub> )	$\tau$ (días)	Coeficiente R <sup>2</sup>
CEM I 42,5R	-	-	-	-
I 42,5R/ SR	-	-	-	-
CEM II/A-L 42,5R	33,1%	-23,9%	184,6	0,990
CEM II/B-LL 32,5N	40,0%	-26,2%	199,6	0,982
CEM II/A-M 42,5R	23,8%	-18,9%	172,3	0,988
CEM II/B-M 42,5N	18,4%	-17,1%	64,1	0,995
CEM II/A-P 42,5R	-	-	-	-
CEM II/B-P 32,5N	22,2%	-20,7%	143,3	0,999
CEM II/A-V 42,5R	21,7%	-18,7%	95,5	1,000
CEM II/B-V 32,5R	28,9%	-26,4%	233,9	1,000
CEM IV/B (V) 32,5N	25,3%	-20,9%	149,2	0,992
CEM II/A-S 52,5N	-	-	-	-
III/A 42,5N/SR	-	-	-	-
III/B 32,5N/SR	23,3%	-19,2%	74,0	0,994
III/C 32,5N/SR/BC	24,6%	-23,2%	185,4	0,999

Tabla 17. Coeficientes ajustes probetas a/c 0,45 en interior.

EXTERIOR NO PROTEGIDO a/c 0,45	$y_0$ (% CO <sub>2</sub> )	A (% CO <sub>2</sub> )	$\tau$ (días)	Coeficiente R <sup>2</sup>
CEM I 42,5R	22,9%	-21,0%	132,4	0,999
I 42,5R/ SR	23,7%	-21,2%	103,5	0,993
CEM II/A-L 42,5R	30,9%	-22,9%	90,3	1,000
CEM II/B-LL 32,5N	31,4%	-18,7%	79,1	0,997
CEM II/A-M 42,5R	24,1%	-20,0%	98,9	1,000
CEM II/B-M 42,5N	19,8%	-18,5%	70,5	0,999
CEM II/A-P 42,5R	20,3%	-19,0%	100,2	1,000
CEM II/B-P 32,5N	17,9%	-16,4%	108,8	0,994
CEM II/A-V 42,5R	23,6%	-20,4%	122,3	0,999
CEM II/B-V 32,5R	19,9%	-18,1%	98,0	0,999
CEM IV/B (V) 32,5N	18,8%	-15,2%	62,1	1,000
CEM II/A-S 52,5N	23,6%	-22,6%	140,4	1,000
III/A 42,5N/SR	17,7%	-17,3%	117,8	0,998
III/B 32,5N/SR	18,5%	-14,5%	49,6	0,997
III/C 32,5N/SR/BC	17,6%	-16,2%	125,4	0,986

El valor  $y_0$  de la función exponencial, máximo valor que puede alcanzar y es igual al máximo  $\text{CO}_2$  que pueden llegar a tener las probetas (expresado por gramo de cemento). Dado que este valor máximo de  $\text{CO}_2$  incluye la cantidad inicial en el cemento, las probetas fabricadas con cemento con caliza, CEM II/A-L 42,5R y CEM II/B-LL 32,5N, presentan valores considerablemente superiores al resto.

El parámetro  $A$ , la amplitud, equivale al máximo de absorción de  $\text{CO}_2$  con signo negativo puesto que es la resta del valor inicial en el cemento menos  $y_0$ . Como se observa en los datos de las **Tablas 12-17**, los valores absolutos de  $A$  varían en la mayoría de los casos entre 15 y 30% en el exterior y entre 15 y 20% en el interior.

En las gráficas de las **Figuras 19-21** se representan los valores absolutos de  $A$  para las probetas del exterior protegido, del exterior no protegido y del interior, respectivamente.

En prácticamente todos los casos las probetas del interior son las que menor máximo de  $\text{CO}_2$  absorbido presentan, variando los valores en las probetas de a/c 0,6 entre 12 y 20% y en las de a/c 0,45 entre 14 y 23%. En el exterior algunas probetas absorben más  $\text{CO}_2$  estando protegidas y otras estando no protegidas. Los porcentajes máximos de  $\text{CO}_2$  varían en el exterior protegido entre 17 y 30% para las probetas de a/c 0,6 y entre 18 y 38% para las de a/c 0,45. En el exterior no protegido los valores se encuentran entre 18 y 35% en las de a/c 0,6 y entre 17 y 26% en las de 0,45.

Las diferencias de absorción de  $\text{CO}_2$  entre ambas relaciones a/c son en general pequeñas, siendo los valores máximos de las de a/c 0,45 ligeramente superiores a los máximos de las de 0,6 en el interior. En el exterior ocurre lo contrario en la mayoría de los casos, presentando las de a/c 0,6 un máximo de absorción mayor que las de a/c 0,45. Puesto que los porcentajes se expresan por gramo de cemento, una misma cantidad de  $\text{CO}_2$  supondrá mayor absorción por probeta en las de menor a/c ya que en un mismo volumen menor a/c implica mayor cantidad de cemento.

**Figura 19. Valores absolutos de  $A$  probetas exterior protegido.**

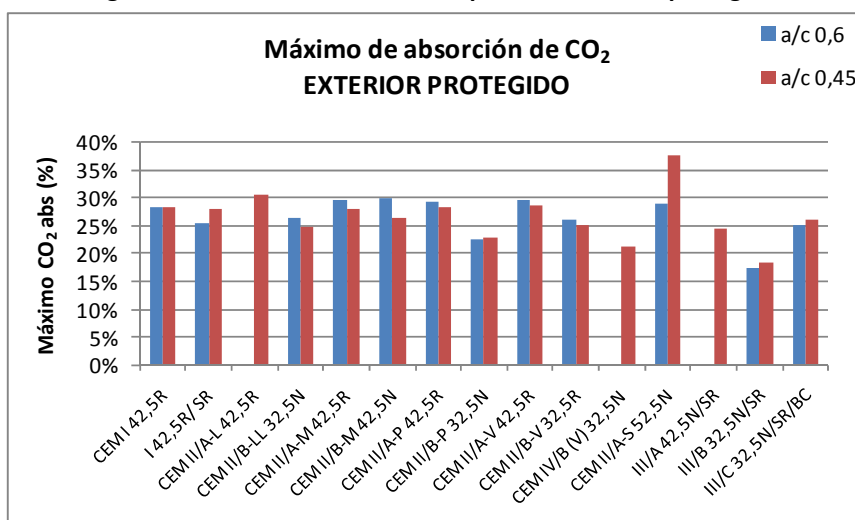
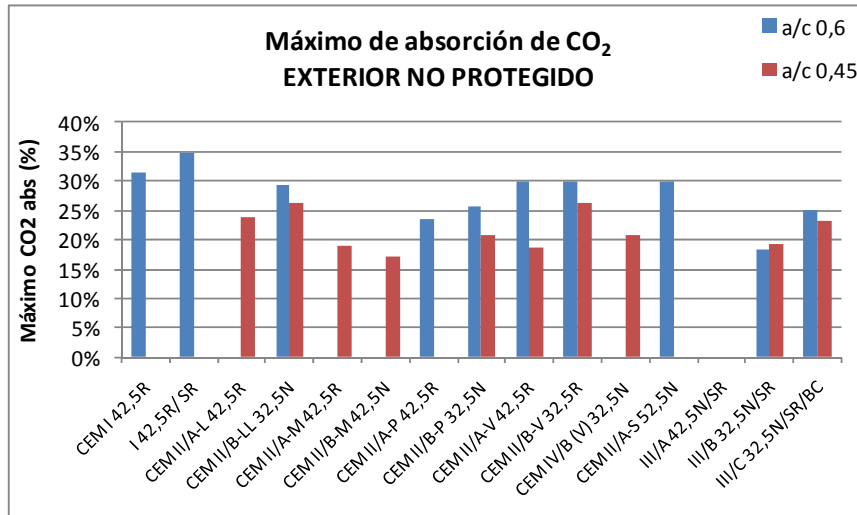
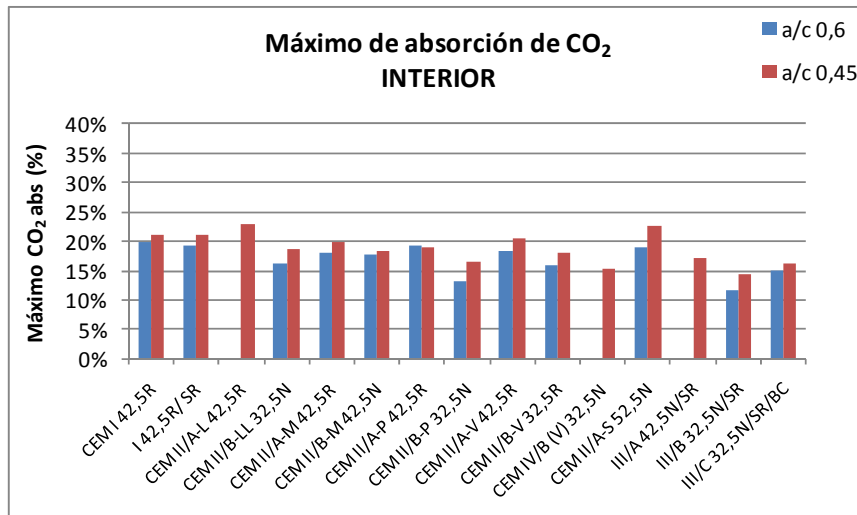
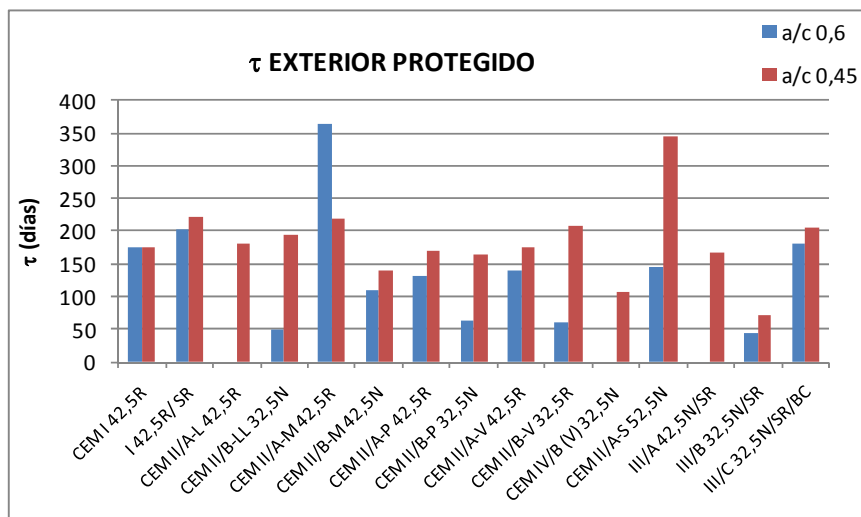
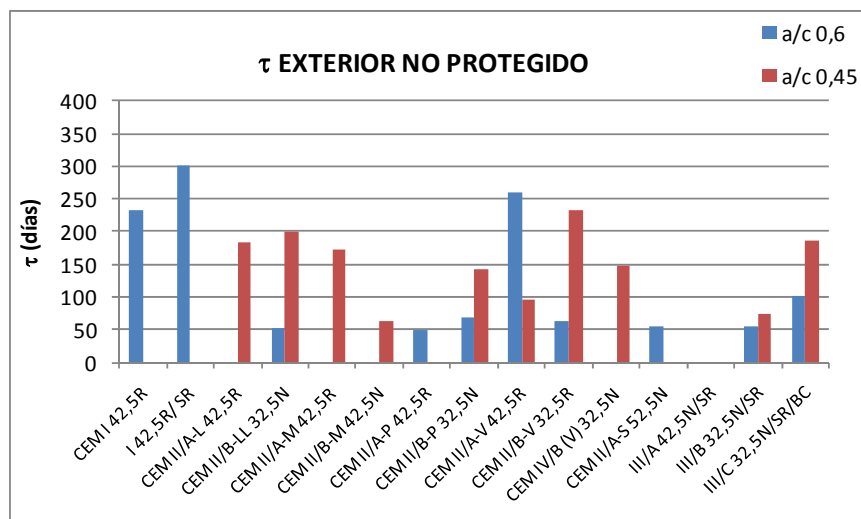
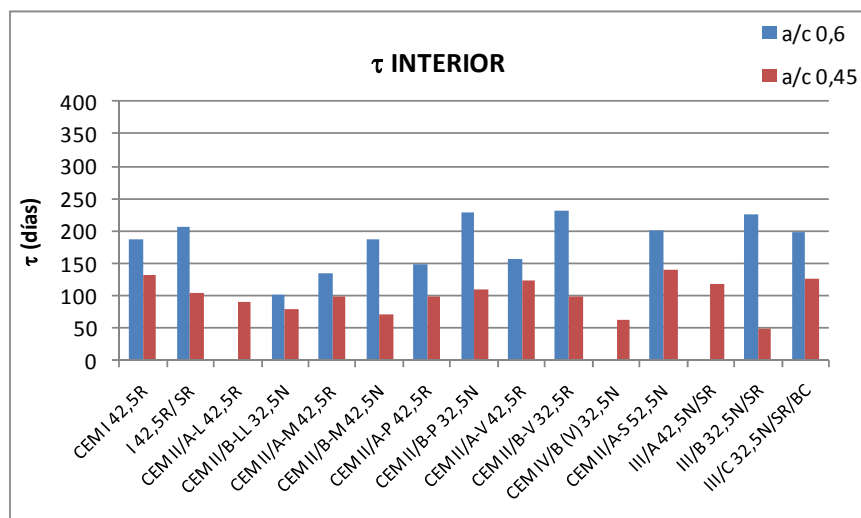


Figura 20. Valores absolutos de  $A$  probetas exterior no protegido.Figura 21. Valores absolutos de  $A$  probetas interior.

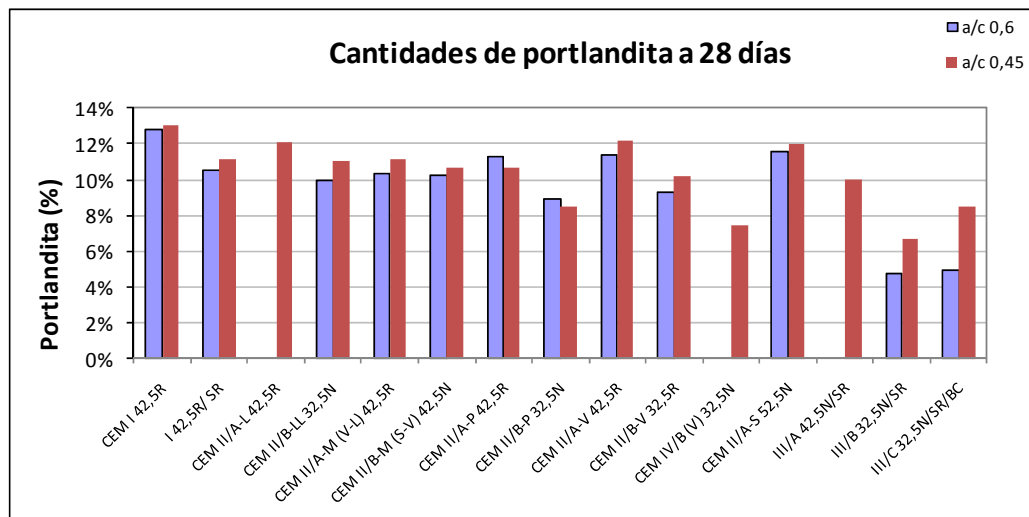
El parámetro  $\tau$ , que corresponde a un valor de  $y$  igual al 63,2% del máximo contado desde el valor inicial, es decir, al 63,2% de la amplitud con signo negativo, da idea de la velocidad de la evolución de  $y$ . Cuanto mayor sea  $\tau$  más lenta será la absorción de CO<sub>2</sub>. En las gráficas de las Figuras 22-24 se representan los valores obtenidos de  $\tau$  para las probetas del exterior protegido, del exterior no protegido y del interior, respectivamente. Como puede observarse, en la mayoría de los casos el valor de  $\tau$  se encuentra entre 50 y 250 días, aunque existen algunas excepciones. En algunas de las probetas de a/c 0,6  $\tau$  es mayor en el interior que en los ambientes exteriores, indicando que estas probetas tardan más en alcanzar el máximo de CO<sub>2</sub>, a pesar de que sus máximos son menores a los de las probetas del exterior. En las de a/c 0,45, sin embargo, en la mayoría de los casos el valor de  $\tau$  es mayor en las probetas del exterior.

Figura 22. Valores de  $\tau$  probetas exterior protegido.Figura 23. Valores de  $\tau$  probetas exterior no protegido.Figura 24. Valores de  $\tau$  probetas interior.

#### 4.1.1.2. Cantidades de portlandita y agua de gel vs tiempo

En la **Figura 25** se encuentran representadas las cantidades de portlandita en las probetas a los 28 días, expresadas por gramos de cemento a 950-1000°C.

**Figura 25. Cantidades de portlandita a 28 días.**



En la mayoría de los casos las cantidades de portlandita a los 28 días son mayores en las probetas de menor a/c, es decir, mayor cantidad de agua por gramo de cemento no implica mayor formación de portlandita en el rango de las relaciones a/c consideradas. Solo en las probetas con adición de puzolana la relación a/c 0,45 da lugar a menor cantidad de portlandita formada que la de 0,6.

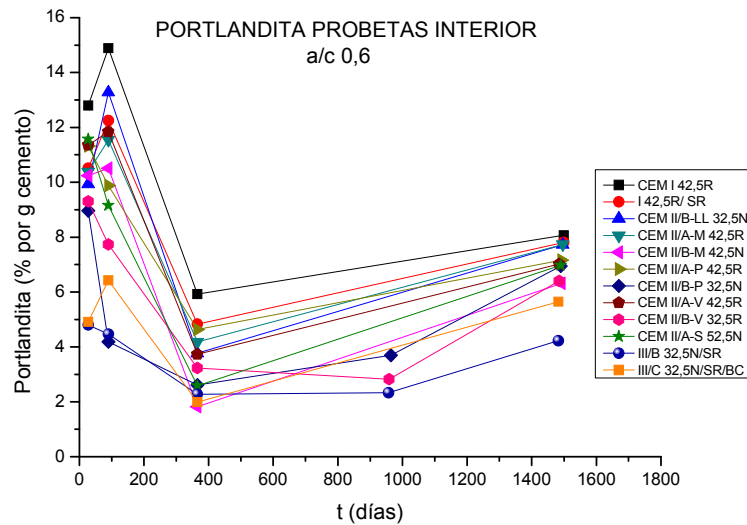
Las cantidades de portlandita formadas en la mayoría de las probetas se encuentran alrededor del 10% en peso. En general las probetas con menores porcentajes de adiciones son las que más portlandita forman.

Comparando probetas con la misma cantidad de adiciones, las cantidades de portlandita formadas son muy similares, siendo éstas ligeramente superiores en las de escoria, ceniza volante y caliza que en las de adiciones varias y en las de puzolana.

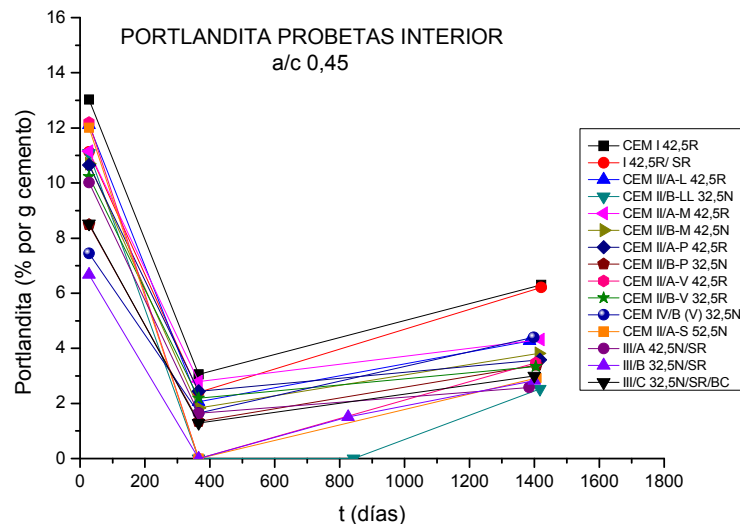
En los siguientes tiempos de ensayo la mayoría de las probetas del exterior tienen cantidades nulas de portlandita, al cabo de un año toda la portlandita presente se ha consumido para formar carbonato cálcico, y en los años posteriores no se vuelve a formar. En las probetas del interior, sin embargo, aunque disminuye con respecto a la cantidad inicial, prácticamente en todos los casos queda algo de portlandita al cabo de cuatro años. En las **Figuras 26 y 27** están representadas las evoluciones de la portlandita en las probetas de a/c 0,6 y 0,45 respectivamente.



**Figura 26. Evolución temporal de la portlandita en las probetas a/c 0,6 del interior.**



**Figura 27. Evolución temporal de la portlandita en las probetas a/c 0,45 del interior.**



En las probetas de a/c 0,6 se observa un ligero aumento de la portlandita entre 28 y 90 días en algunas de las probetas y a continuación un descenso considerable al cabo de un año. Desde esa edad hasta los cuatro años las cantidades aumentan en todas las probetas. En las probetas de a/c 0,45 ocurre algo similar, llegando a cero el valor de la portlandita en algunos casos al cabo de un año y aumentando después en el período entre uno y cuatro años.

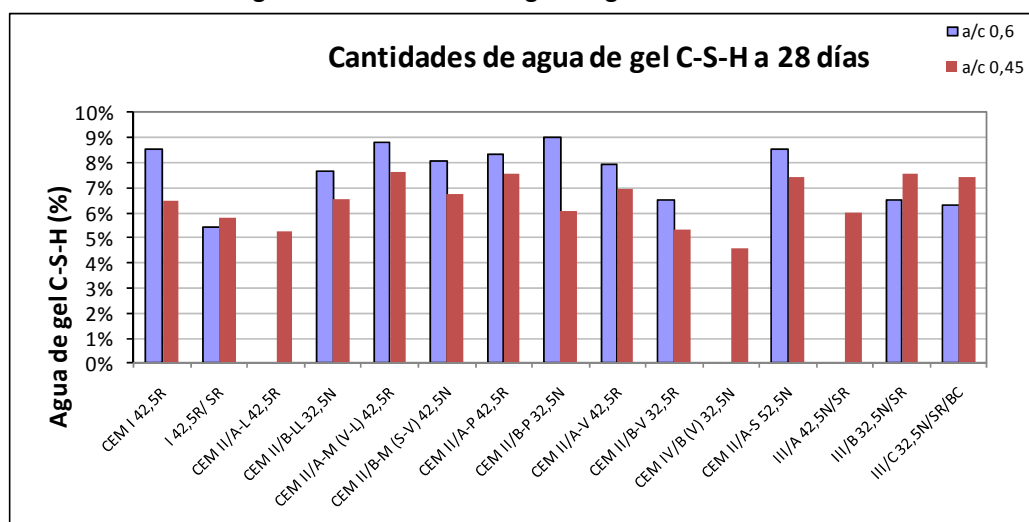
Relacionando estos resultados con los de  $\text{CO}_2$  absorbido en las probetas de interior (**Figuras 15 y 18**) se puede concluir que mientras el  $\text{CO}_2$  aumenta, las cantidades de portlandita disminuyen. Una vez que la cantidad de  $\text{CO}_2$  se estabiliza y se deja de combinar, las cantidades de portlandita vuelven a aumentar. Esta nueva formación de portlandita en las probetas del interior podría dar lugar en el futuro, si se dan las condiciones óptimas de humedad, a nueva formación de carbonato cálcico por carbonatación. En los ambientes exteriores no vuelve a aparecer portlandita en las probetas desde los 28 días de edad lo que parece indicar que no se va a volver a formar en el futuro.

En **Figura 28** se representan las cantidades de agua de gel a 28 días. En la mayoría de los casos la cantidad de agua de gel es mayor en las probetas de a/c 0,6, variando entre 6 y 9%, que en las de a/c 0,45, las cuales varían entre 5 y 8%. En la probeta fabricada con cemento sin adiciones resistente a sulfatos las cantidades de agua de gel son muy similares para ambas relaciones a/c. Las probetas con alto porcentaje de escoria son la excepción, presentado menos agua de gel las de mayor a/c. Es significativo que en estas probetas una menor relación a/c dé lugar a una mayor hidratación, tanto en cuanto a la portlandita como al gel C-S-H.

En todo caso, la mayor o menor hidratación del cemento en relación con el a/c no sigue la misma tendencia en la portlandita y en el gel C-S-H.

También las cantidades de agua de gel, como ocurría con las de portlandita, son en general mayores cuantos menores son los porcentajes de adiciones del cemento, existiendo en este caso más excepciones que en el de la portlandita.

**Figura 28. Cantidades de agua de gel C-S-H a 28 días.**



La evolución del agua de gel con el tiempo en los tres ambientes es en la mayoría de los casos similar a la de la portlandita en el interior, presentando un descenso en el primer año y un posterior aumento en los siguientes tres años. En algunas probetas el aumento es muy leve, mientras que en otras es muy importante. Para que el agua de gel siga aumentando o para que se siga formando C-S-H, además de una humedad adecuada, es necesario que todavía queden fases anhidras o 'hidrables'. Dado que estas probetas se curaron solamente durante dos días, parece razonable pensar que queda material sin hidratar. En las **Figuras 29-31** se representan las evoluciones del agua de gel en las probetas de a/c 0,6 en los tres ambientes. En las **Figuras 32-34** se representan las gráficas correspondientes a las probetas de a/c 0,45.

Figura 29. Evolución temporal del agua de gel en las probetas a/c 0,6 del exterior protegido.

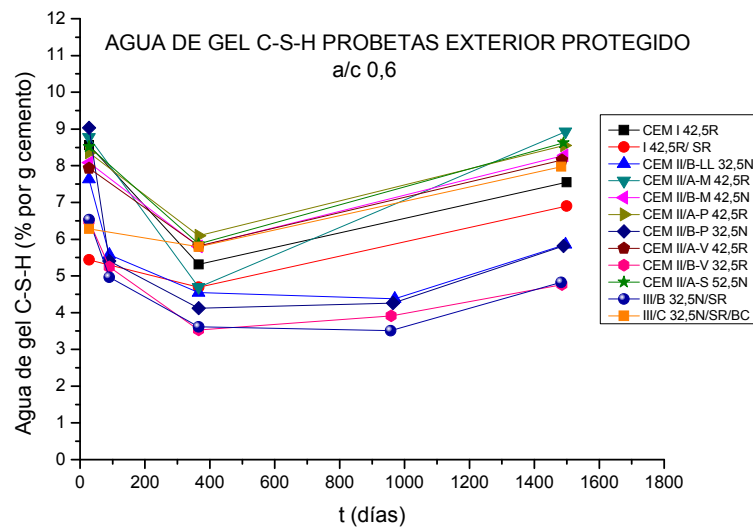


Figura 30. Evolución temporal del agua de gel en las probetas a/c 0,6 del exterior no protegido.

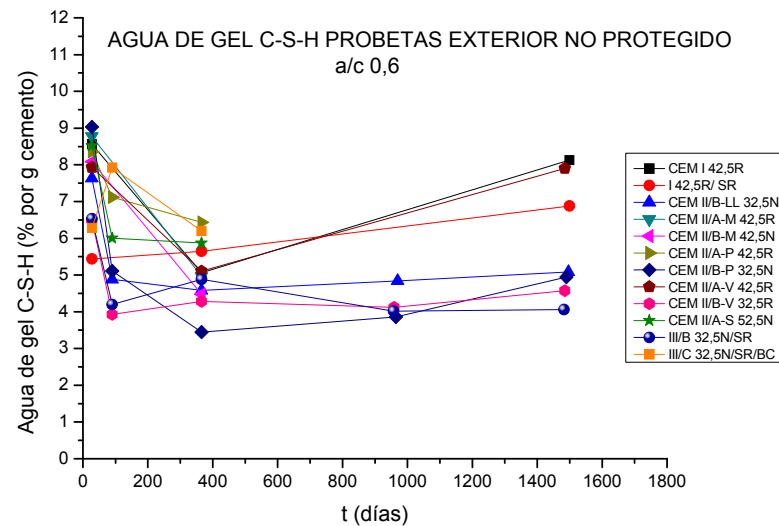


Figura 31. Evolución temporal del agua de gel en las probetas a/c 0,6 del interior.

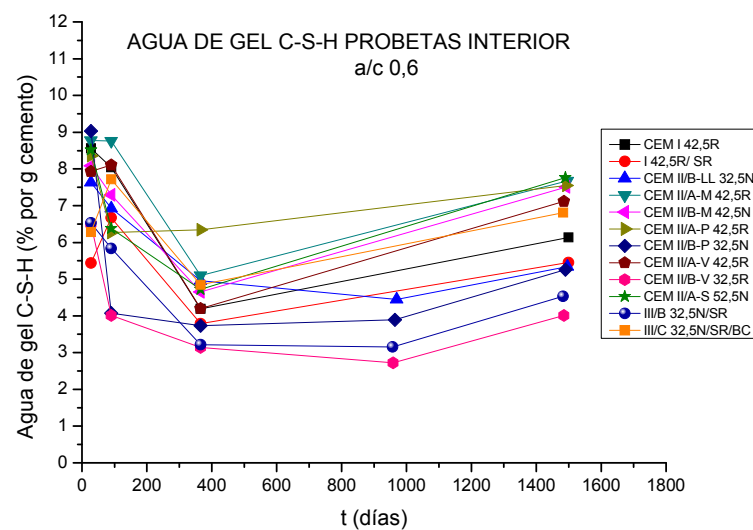


Figura 32. Evolución temporal del agua de gel en las probetas a/c 0,45 del exterior protegido.

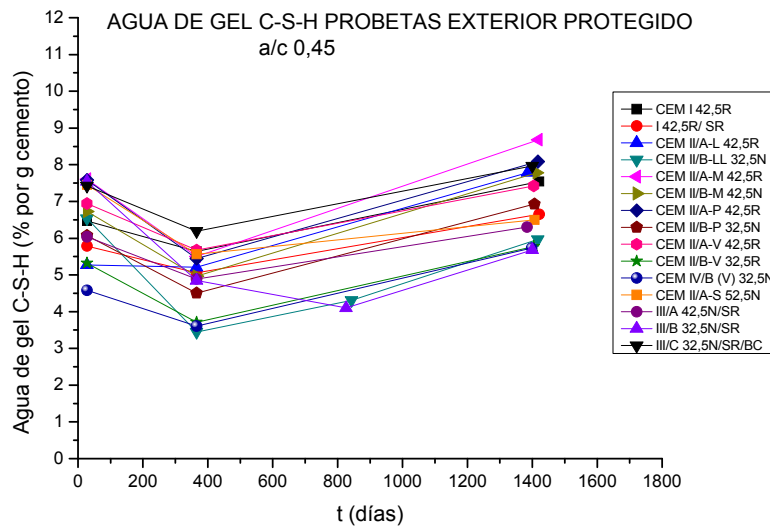


Figura 33. Evolución temporal del agua de gel en las probetas a/c 0,45 del exterior no protegido.

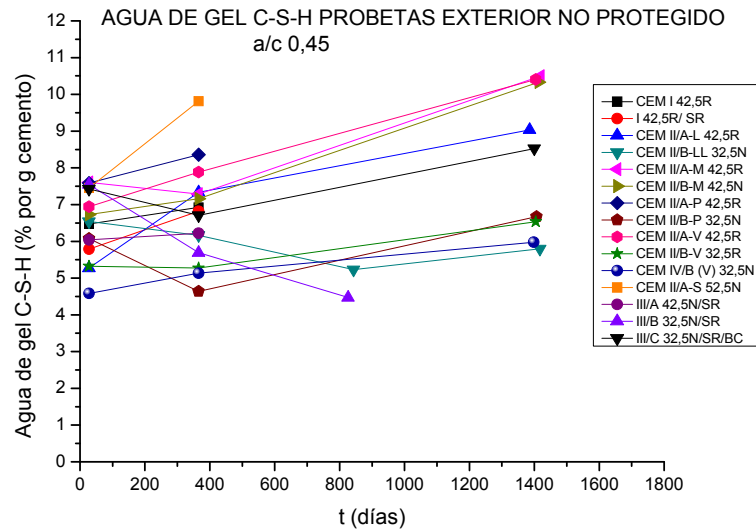
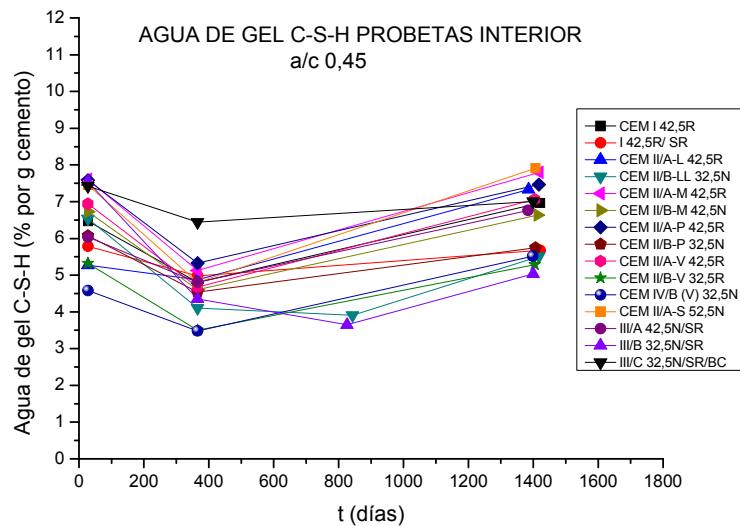
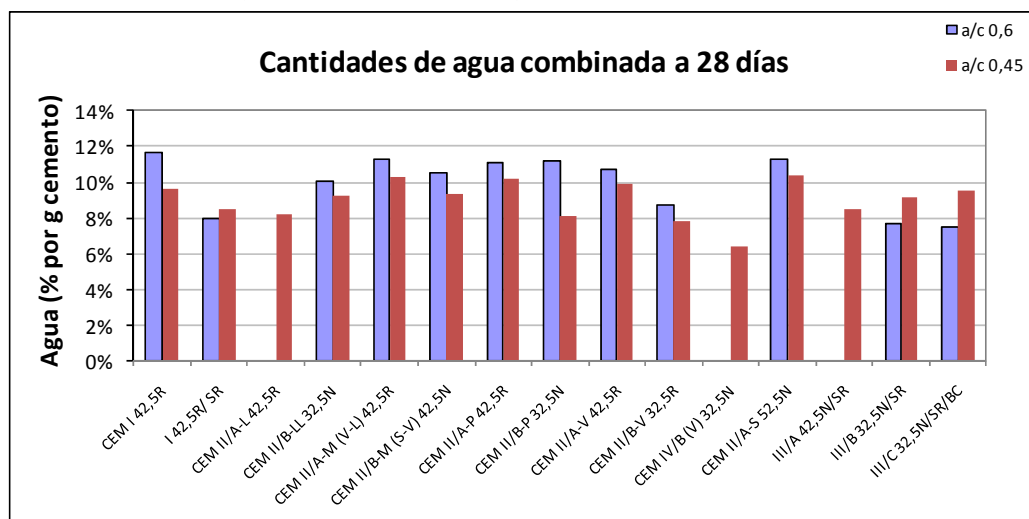


Figura 34. Evolución temporal del agua de gel en las probetas a/c 0,45 del interior.



En la **Figura 35** se representan las cantidades de agua combinada en las probetas a los 28 días, es decir, la suma del agua correspondiente a la portlandita y al gel C-S-H. Solamente las probetas con altos porcentajes de escoria presentan mayor hidratación para la relación de a/c más baja. La probeta de cemento sin adiciones resistente a sulfatos presenta valores parecidos para ambas relaciones a/c. Todas las demás se hidratan más con la relación a/c mayor. Excepto la probeta fabricada con cemento CEM IV, en todas las probetas de a/c 0,45 las cantidades de agua combinada se encuentran entre 8 y 10%. En las de a/c 0,6 los porcentajes varían entre 8 y 12%.

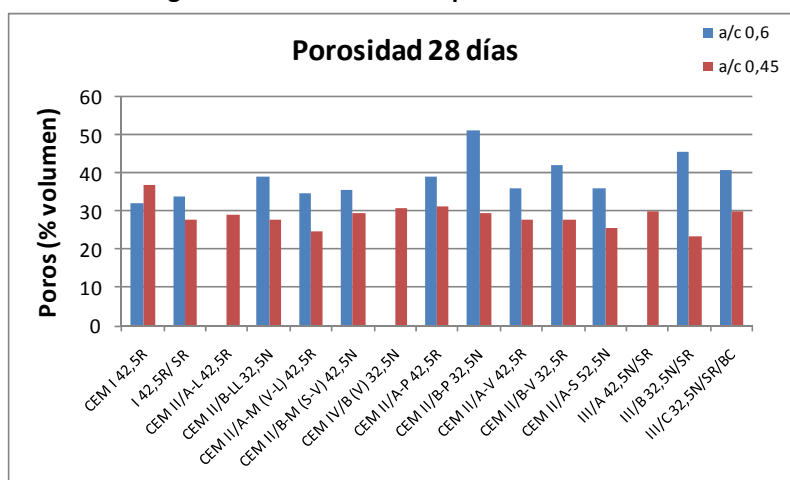
**Figura 35. Cantidades de agua combinada a los 28 días.**



#### 4.1.1.3. Porosidad

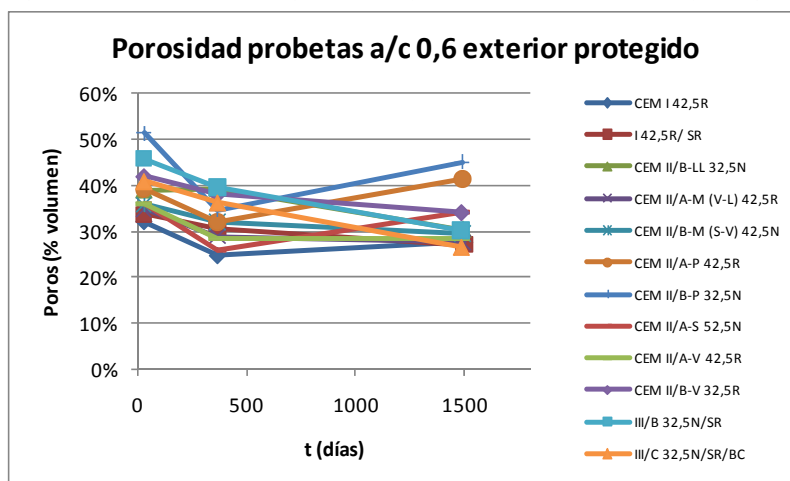
En la **Figura 36** se representan las porosidades de las probetas a los 28 días. En prácticamente todos los casos las probetas de a/c 0,6 presentan mayor porosidad que las de a/c 0,45, en algunos casos llegando incluso al doble. En general, el volumen de poros medio en volumen en las probetas de a/c 0,45 se encuentra entre 20 y 30% y en las de 0,6 entre 30 y 40%.

**Figura 36. Porosidad de las probetas a 28 días.**



En las **Figuras 37 y 38** se representan los datos de las probetas situadas en el exterior protegidas de la lluvia de a/c 0,6 y 0,45, respectivamente. En las **Figuras 39 y 40** se representan los datos de las probetas del exterior no protegido de la lluvia y en las **Figuras 41 y 42** los de las probetas del interior. En los ambientes exteriores se producen mayores cambios de porosidad que en el interior, donde ésta permanece prácticamente constante con ligeros aumentos y disminuciones. En el exterior protegido de la lluvia la mayoría de las probetas disminuyen su porosidad durante el primer año de exposición. Entre el primer y el cuarto año algunas probetas disminuyen su porosidad ligeramente, mientras que otras la aumentan.

**Figura 37. Evolución de la porosidad probetas a/c 0,6 exterior protegido.**



**Figura 38. Evolución de la porosidad probetas a/c 0,45 exterior protegido.**

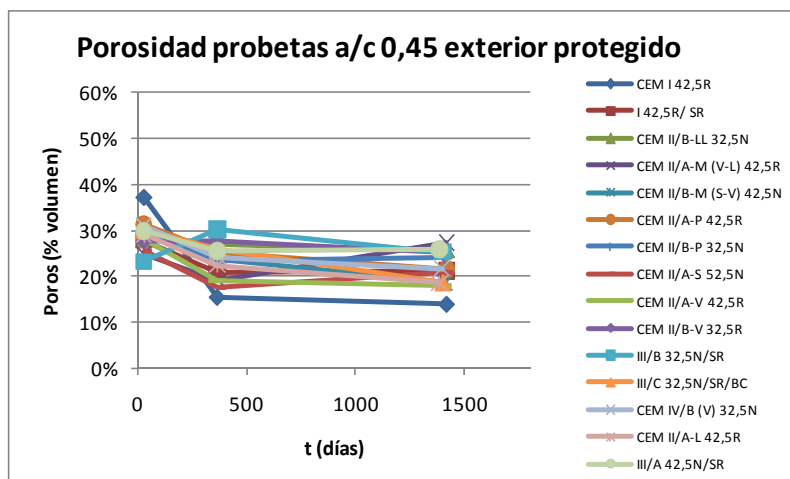


Figura 39. Evolución de la porosidad probetas a/c 0,6 exterior no protegido.

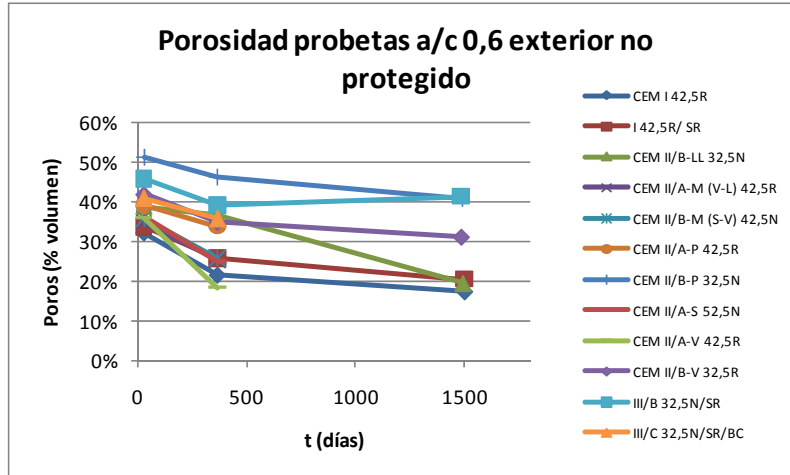


Figura 40. Evolución de la porosidad probetas a/c 0,45 exterior no protegido.

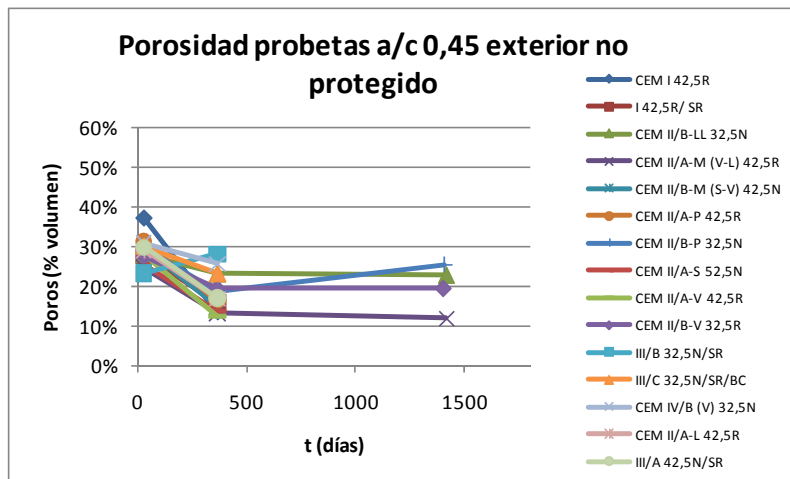


Figura 41. Evolución de la porosidad probetas a/c 0,6 interior.

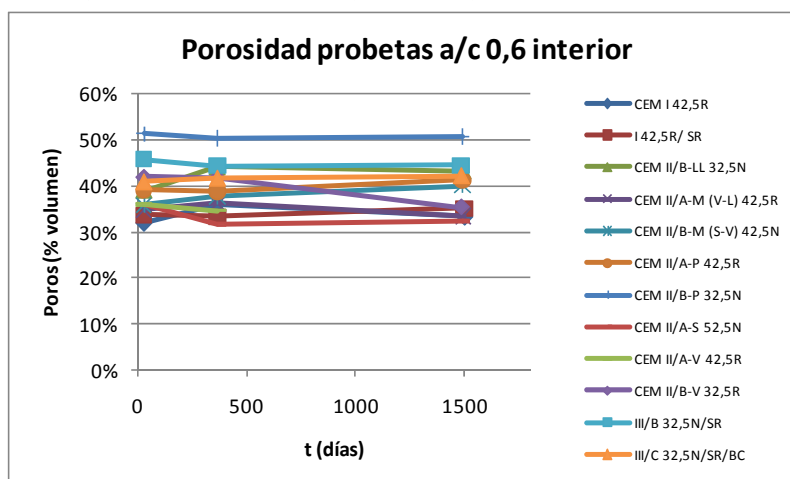
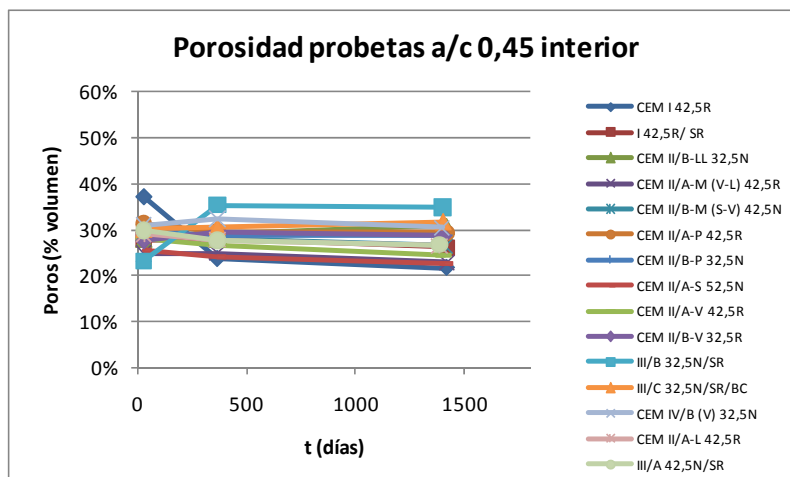


Figura 42. Evolución de la porosidad probetas a/c 0,45 interior.



#### 4.1.1.4. Medida de peso

En las Figuras 43 y 44 se representan los incrementos de peso de las probetas de pasta prismáticas fabricadas con relación a/c 0,5 y cementos CEM I 42,5R y I 42,5R/SR, respectivamente. En las Figuras 45 y 46 se representan los incrementos de peso de las probetas de pasta cilíndricas fabricadas con cemento CEM I 42,5R y relaciones a/c 0,5 y 0,45, respectivamente.

La evolución de los pesos de los cuatro tipos de probetas sigue una tendencia similar, disminuyendo durante los primeros días después de ser desmoldadas, y aumentando posteriormente de forma más lenta. Las probetas del interior son las que menos peso ganan y las que lo hacen de manera más uniforme. Las probetas del exterior protegido aumentan más su peso que las del interior, con una tendencia bastante similar, aunque menos regular. Por último, en el exterior no protegido las probetas aumentan su peso de forma muy irregular, subiendo y bajando de peso en función de la presencia o ausencia de lluvia.

Figura 43. Evolución de pesos probetas prismáticas a/c 0,5 CEM I 42,5R.

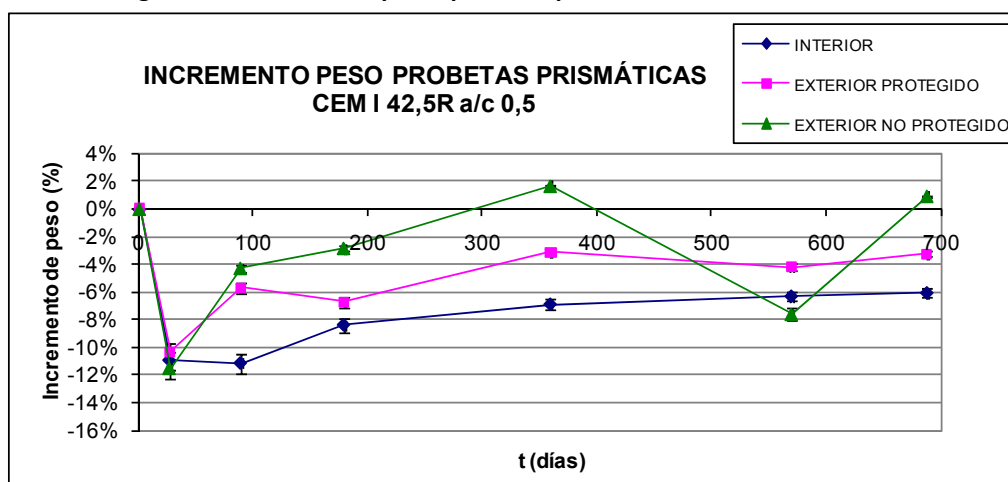




Figura 44. Evolución de pesos probetas prismáticas a/c 0,5 I 42,5R/SR.

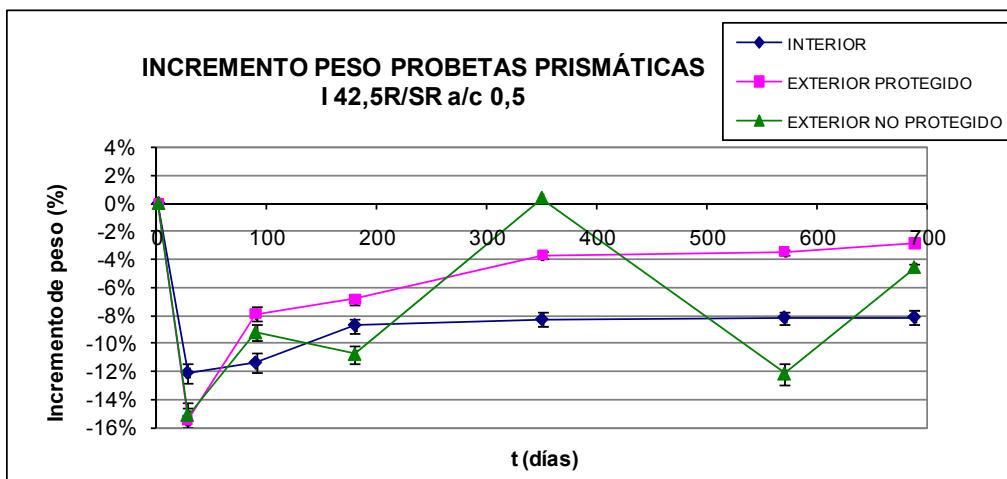


Figura 45. Evolución de pesos probetas cilíndricas a/c 0,5 CEM I 42,5R.

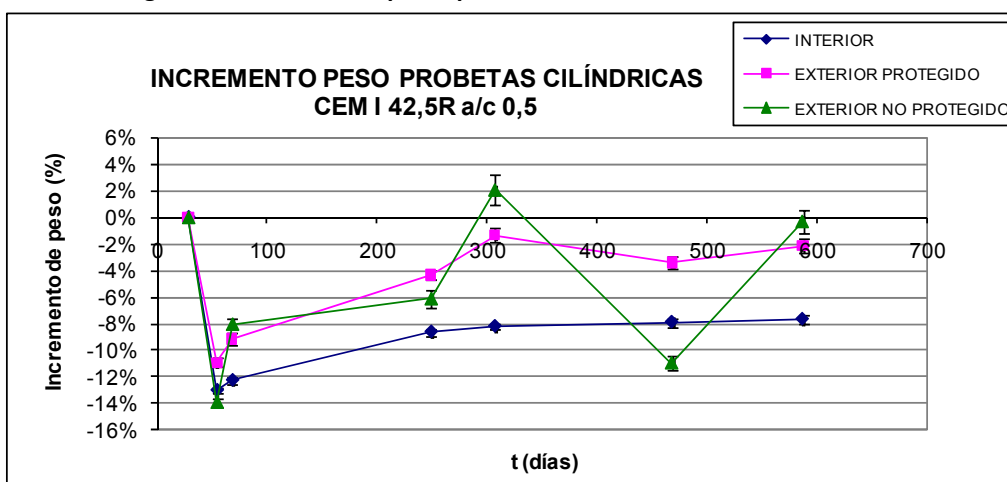
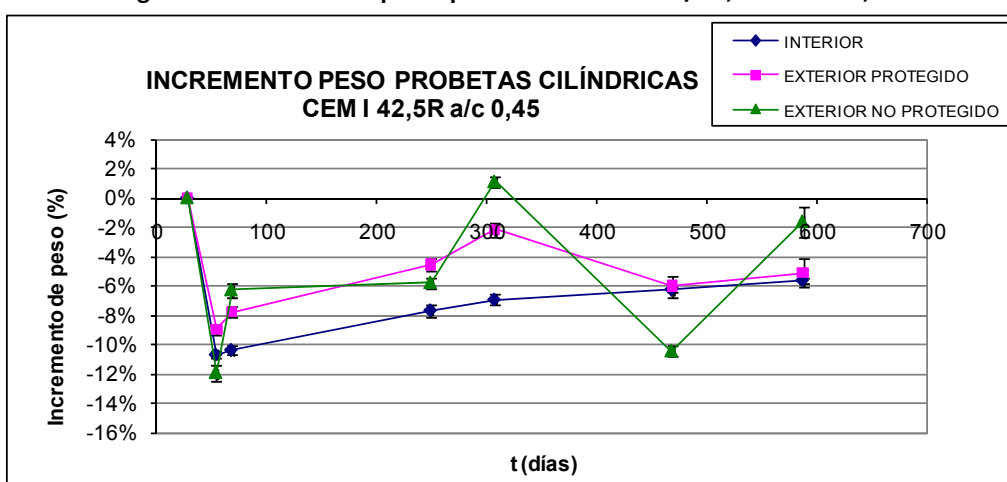


Figura 46. Evolución de pesos probetas cilíndricas a/c 0,45 CEM I 42,5R.



Entre las probetas de a/c 0,5 y 0,45 (Figuras 45 y 46) apenas existen diferencias en la evolución de los pesos, siendo las pérdidas de peso en el secado ligeramente inferiores en las de a/c 0,45, y las ganancias posteriores ligeramente superiores en las de a/c 0,5.

La evolución de los pesos de las probetas de cemento CEM I 42,5R (**Figura 43**) y la de las fabricadas con I 42,5R/SR (**Figura 44**) es muy similar. La principal diferencia entre ambos cementos es la proporción de las fases aluminato tricálcico y ferrito-aluminato cálcico, siendo ésta menor en el cemento denominado SR, resistente a sulfatos, que en el no resistente. Esta diferencia no parece tener apenas influencia en la evolución del peso.

En cuanto a la influencia del tiempo de curado y de la geometría de la probeta, al comparar las **Figuras 43 y 45**, series de probetas con el mismo cemento y la misma relación a/c, pero con diferente tiempo de curado y diferente geometría, se observa que prácticamente no existen diferencias entre ambas. Tanto las pérdidas de peso en el secado como las posteriores ganancias de peso en ambos tipos de probetas son muy similares. Parece que el efecto combinado de ambos parámetros no tiene apenas influencia en la evolución del peso por carbonatación natural, es decir, el comportamiento de una probeta cilíndrica de 3 cm<sup>3</sup> aproximadamente y 28 días de curado es muy similar al de una probeta prismática de 6 cm<sup>3</sup> y 7 días de curado.

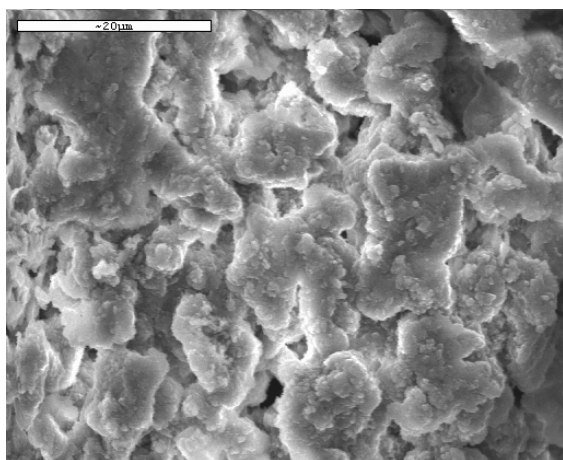
#### 4.1.1.5. Microscopía electrónica de barrido

Mediante el microscopio electrónico de barrido se ha podido observar el aspecto de las diferentes fases implicadas en el proceso de carbonatación así como la presencia de adiciones. Además mediante los espectros de EDX se ha podido determinar la composición de las fases para su identificación.

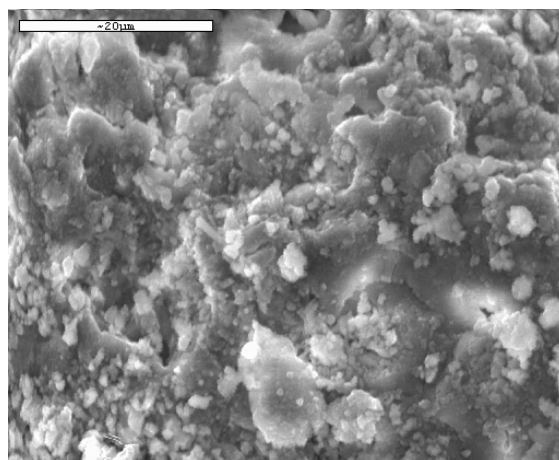
En las **Figuras 47 y 48** se muestran imágenes de una pasta de cemento CEM I 42,5R expuesta durante un año a carbonatación natural en el exterior no protegido de la lluvia. Ambas imágenes se realizaron con 2000 aumentos. Se trata de la parte externa de las probetas, en la cual se aprecia la formación de aglomerados de diferentes tamaños de carbonato cálcico.

La imagen de la **Figura 49**, realizada a 2000 aumentos, representa un bloque de fase anhidra rodeado de pasta carbonatada. Esto evidencia la incompleta hidratación de parte del cemento y la posibilidad de la carbonatación de estas fases anhidras.

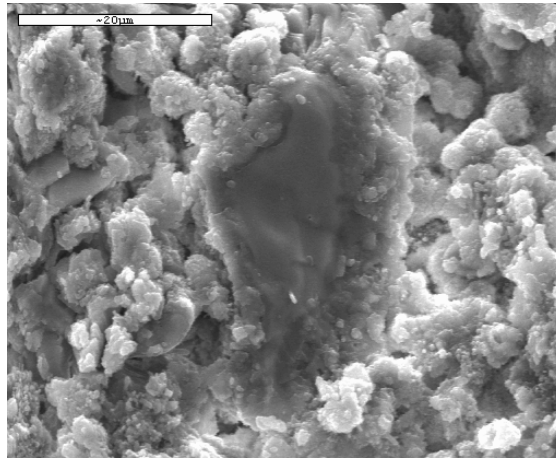
**Figura 47. Pasta carbonatada CEM I 42,5R exterior no protegido. Aglomerados de CaCO<sub>3</sub>.**



**Figura 48. Pasta carbonatada CEM I 42,5R exterior no protegido. Aglomerados de CaCO<sub>3</sub>.**

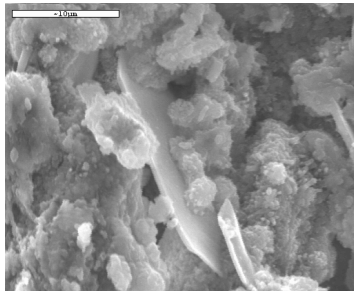


**Figura 49. Anhidro rodeado de pasta carbonatada CEM I 42,5R.**

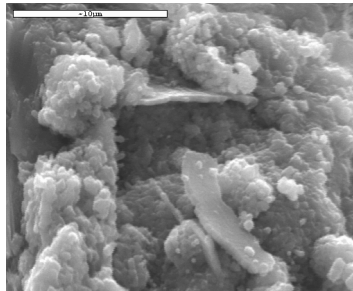


Las **Figuras 50-52** representan imágenes de la parte exterior de una pasta de cemento CEM I 42,5R expuesta durante un año en ambiente interior. A diferencia de las figuras anteriores, en este caso, se pueden observar placas de portlandita, rodeadas de nódulos de carbonato cálcico. Estas imágenes evidencian la menor carbonatación de las probetas del interior en comparación con las del exterior no protegido de la lluvia. La **Figura 50** se realizó con 3500 aumentos y las **Figuras 51 y 52** con 5000.

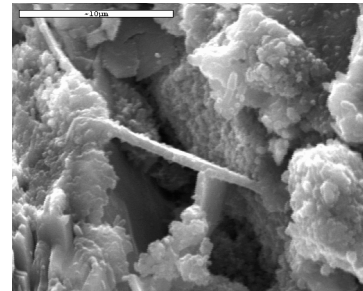
**Figura 50. Pasta CEM I 42,5R interior. Placas de portlandita y nódulos de  $\text{CaCO}_3$ .**



**Figura 51. Pasta CEM I 42,5R interior. Placas de portlandita y nódulos de  $\text{CaCO}_3$ .**

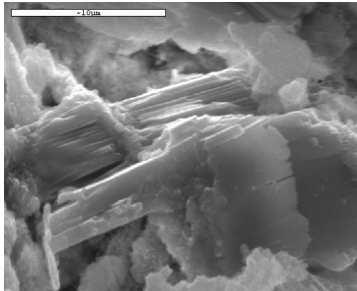


**Figura 52. Pasta CEM I 42,5R interior. Placas de portlandita y nódulos de  $\text{CaCO}_3$ .**

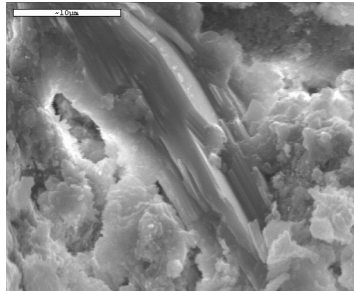


También de las probetas de pasta del interior, en las **Figuras 53-55** se representan imágenes de placas y bloques de portlandita. La **Figura 53** está realizada a 7500 aumentos y las **Figuras 54 y 55** a 5000. En estas imágenes se aprecia incluso menos formación de carbonatos. En todas las zonas observadas del exterior de estas probetas se encontraron placas de portlandita de mayor o menor tamaño.

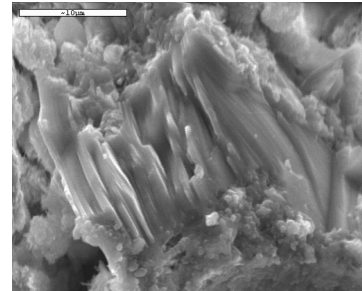
**Figura 53. Pasta CEM I 42,5R interior. Placas y bloques de portlandita.**



**Figura 54. Pasta CEM I 42,5R interior. Placas y bloques de portlandita.**



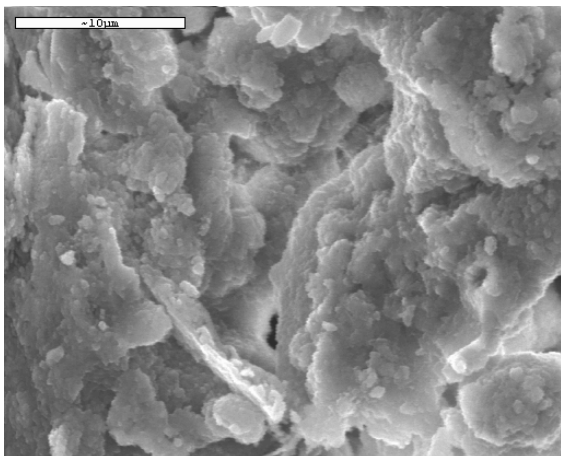
**Figura 55. Pasta CEM I 42,5R interior. Placas y bloques de portlandita.**



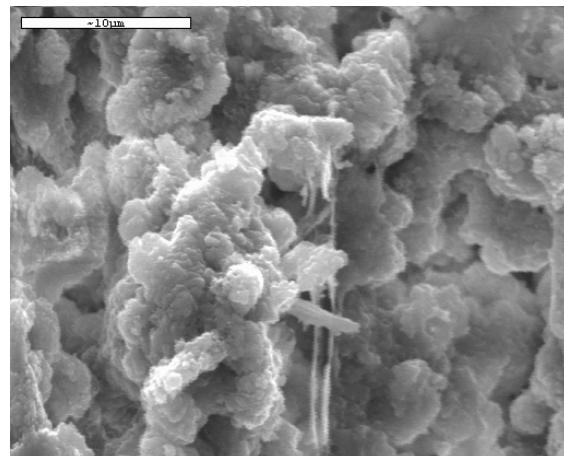
En las **Figuras 56 y 57** se representan imágenes de una pasta de cemento CEM I 42,5R expuesta durante un año a carbonatación natural en el exterior protegido de la lluvia. En las imágenes, realizadas a 3500 aumentos, se aprecia la pasta carbonatada, representativa de la mayor parte de la superficie de la probeta. En algunas zonas de la misma se encuentran también placas de portlandita, **Figura 58** a 3500 aumentos y **Figuras 59 y 60** a 2000 aumentos, indicativas de que en este ambiente, aunque se produce mayor formación de carbonato cálcico que en el interior, todavía queda portlandita sin carbonatar, a diferencia de lo que ocurría en el ambiente exterior no protegido de la lluvia, donde la portlandita se ha consumido por completo en la parte exterior de las probetas.

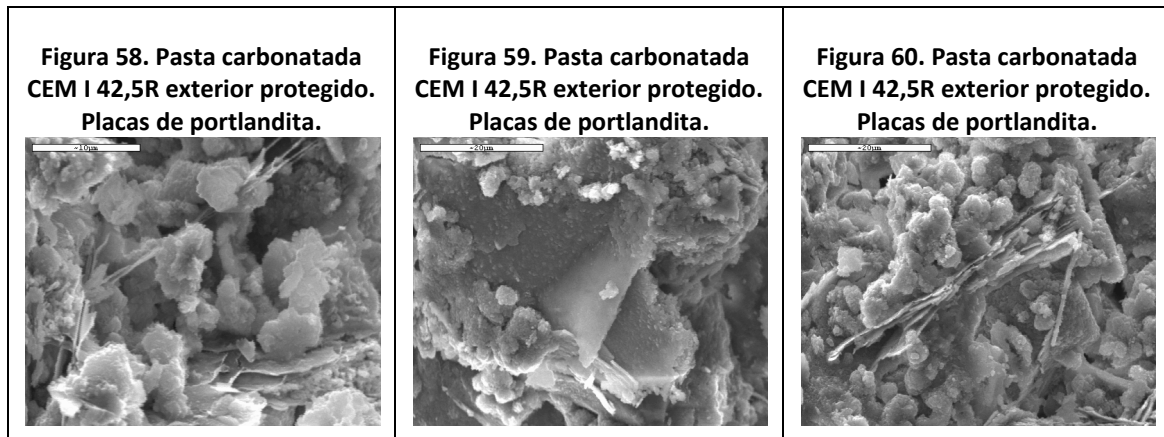
Estas figuras son representativas de la superficie de las pastas expuestas en los tres ambientes. En las probetas fabricadas con cementos con adiciones, además de apreciarse las placas de portlandita y la formación de carbonatos, se pueden ver las adiciones rodeadas de pasta carbonatada.

**Figura 56. Pasta carbonatada CEM I 42,5R exterior protegido.**

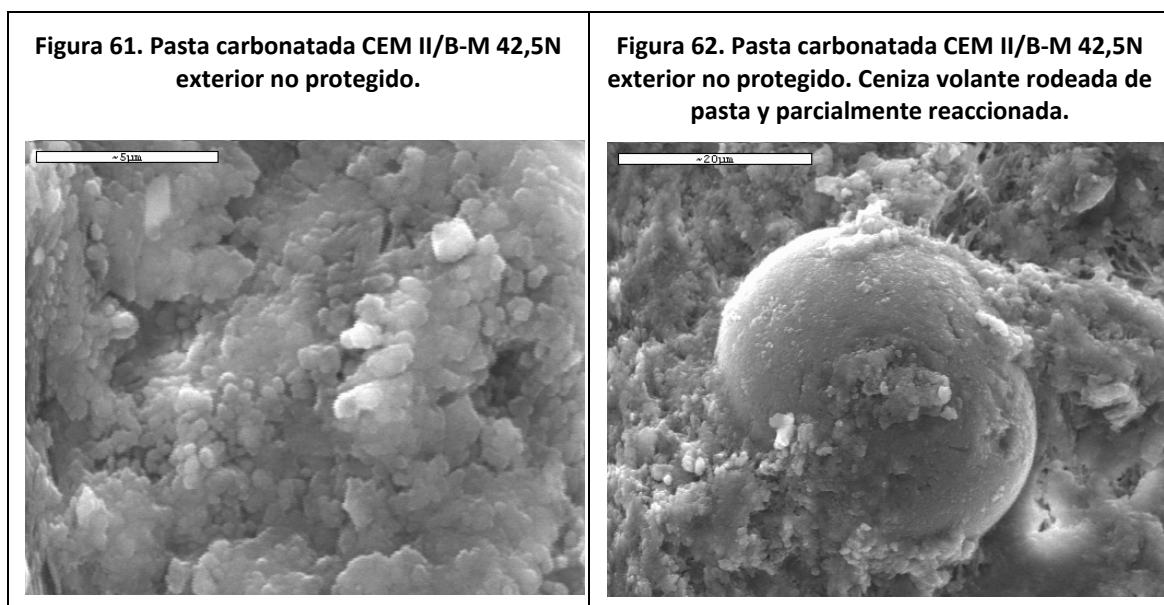


**Figura 57. Pasta carbonatada CEM I 42,5R exterior protegido.**



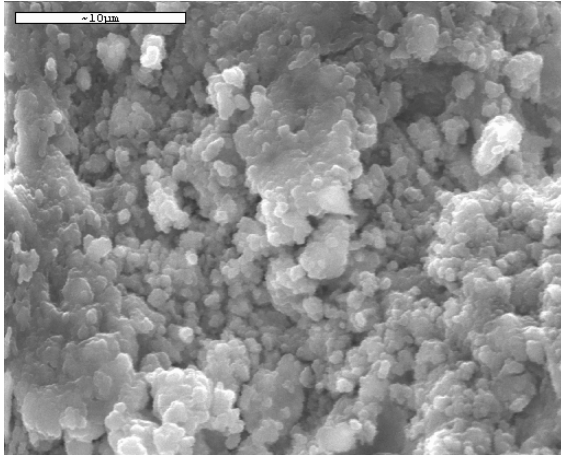


En las **Figuras 61 y 62** se representa la parte exterior de una probeta fabricada con cemento CEM II/B-M 42,5N con adiciones de escoria y ceniza, expuesta durante un año en el exterior no protegido de la lluvia. En la imagen de la **Figura 61**, realizada a 7500 aumentos, se aprecia claramente la pasta carbonatada. En la imagen de la **Figura 62**, realizada a 2000 aumentos, se ve una ceniza volante rodeada con pasta carbonatada, con parte de su superficie reaccionada.

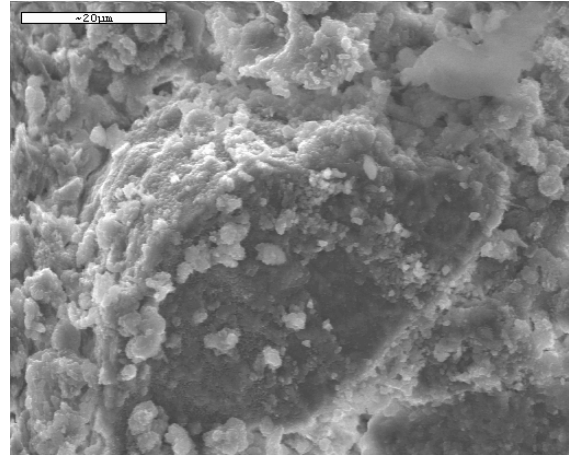


En las imágenes de las **Figuras 63 y 64** se representa la parte exterior de una probeta fabricada con cemento CEM II/B-P 32,5N con adición de puzolana, expuesta en el exterior protegido de la lluvia durante un año. En **Figura 63**, realizada a 3500 se aprecia la pasta carbonatada y en la **Figura 64**, realizada a 1500, se ve un trozo de puzolana o arcilla.

**Figura 63. Pasta carbonatada CEM II/B-P 32,5N exterior protegido.**

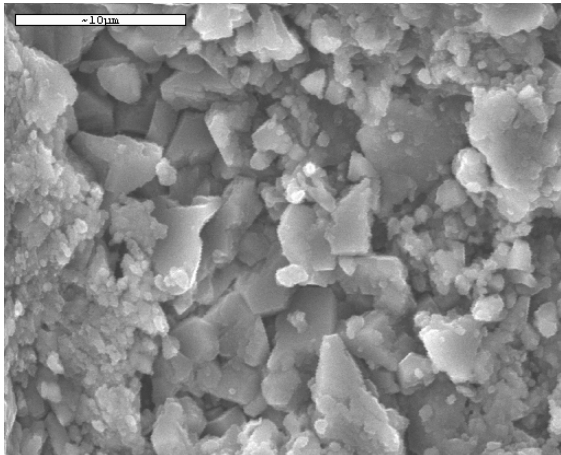


**Figura 64. Pasta CEM II/B-P 32,5N exterior protegido. Puzolana o arcilla rodeada de pasta.**

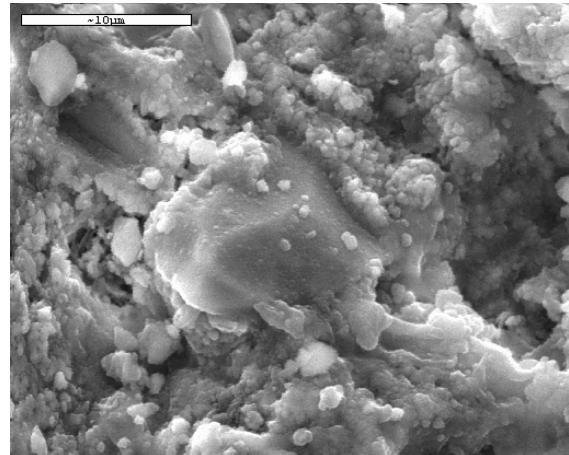


En las **Figuras 65 y 66** se muestran imágenes de una probeta fabricada con cemento CEM II/A-S 52,5N con adición de escoria expuesta durante un año en el exterior no protegido de la lluvia. En las imágenes de las figuras, realizadas a 3500 aumentos, se muestra la superficie de la probeta carbonatada. En la **Figura 65** los carbonatos aparecen parcialmente cristalizados y en la **Figura 66** se observa una escoria rodeada de carbonatos.

**Figura 65. Pasta CEM II/A-S 52,5N exterior no protegido.  $\text{CaCO}_3$  parcialmente cristalizado.**

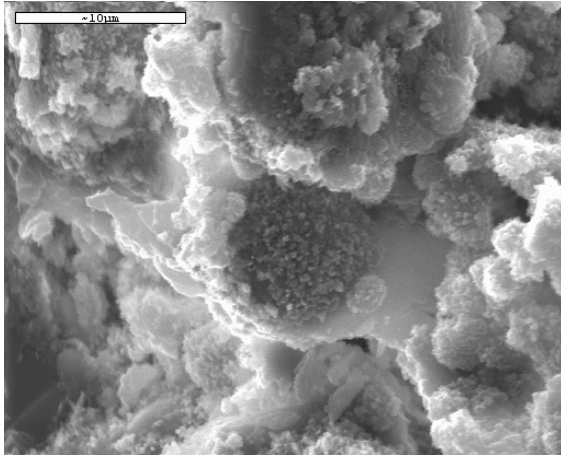


**Figura 66. Pasta CEM II/A-S 52,5N exterior no protegido. Escoria rodeada de carbonatos.**

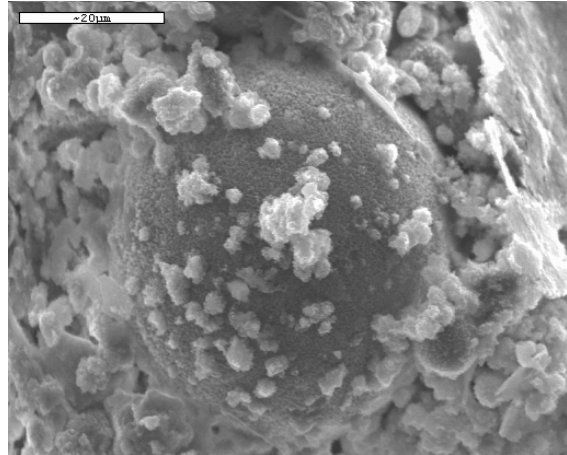


Por último, en las **Figuras 67-70** se representan imágenes de una probeta fabricada con cemento CEM II/B-V 32,5R con adición de ceniza volante expuestas durante un año en el interior. En las dos primeras, realizadas a 3500 y 1500 aumentos, respectivamente, se pueden ver cenizas volantes rodeadas de pasta carbonatada. En las dos siguientes se ven placas de portlandita y aglomerados de carbonato cálcico.

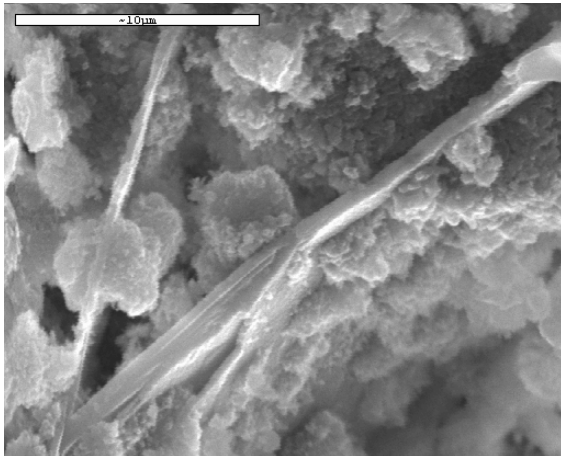
**Figura 67. Pasta carbonatada CEM II/A-V 32,5R interior. Ceniza volante rodeada de pasta.**



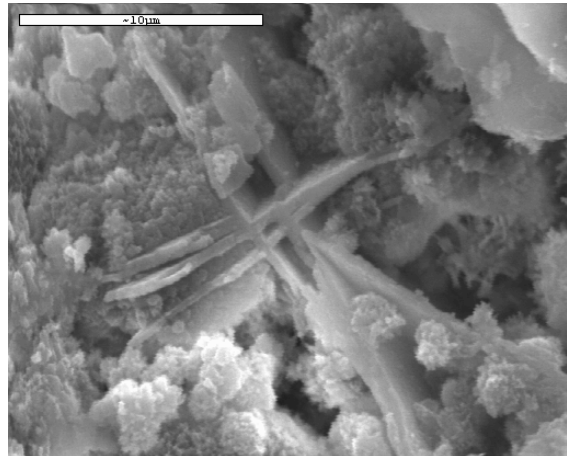
**Figura 68. Pasta carbonatada CEM II/A-V 32,5R interior. Ceniza volante rodeada de pasta.**



**Figura 69. Pasta CEM II/A-V 32,5R interior. Placas de portlandita y aglomerados de  $\text{CaCO}_3$ .**



**Figura 70. Pasta CEM II/A-V 32,5R interior. Placas de portlandita y aglomerados de  $\text{CaCO}_3$ .**



En resumen, las imágenes de SEM obtenidas evidencian una mayor severidad de la carbonatación en los ambientes exteriores que en el interior, donde la pasta carbonatada de la superficie de las probetas se entremezcla con placas y bloques de portlandita. Comparando los dos ambientes exteriores, en el no protegido de la lluvia desaparece la portlandita de la superficie de las probetas, mientras que en la superficie de las probetas expuesta en el exterior protegido de la lluvia se encuentran zonas de pasta carbonatada sin portlandita y otras con placas de portlandita entremezcladas con la pasta carbonatada. Además, las imágenes de SEM permiten confirmar la presencia de anhidros susceptibles de carbonatarse y de adiciones parcialmente reaccionadas.

### 4.1.2. HORMIGONES

#### 4.1.2.1. Profundidad del frente de cambio de pH vs tiempo. $x = k \cdot \sqrt{t}$

En las Figuras 71-73 están representados los datos de las profundidades del frente de cambio de pH o 'profundidades de carbonatación' medidas en función del tiempo en hormigones tipo edificación en ambiente exterior protegido de la lluvia, exterior no protegido e interior, respectivamente. En las Figuras 74-76 se representan los correspondientes datos de los hormigones tipo obra civil. Además de los valores, en estas seis figuras también se representan los ajustes a funciones del tipo  $y = k \cdot \sqrt{t}$ . En las Tablas 18 y 19 se encuentran los valores de  $k$  obtenidos de los ajustes y los coeficientes  $R^2$  para ambos tipos de hormigones. En las Figuras 77 y 78 se representan los valores de  $k$ .

Figura 71. Profundidades hormigones edificación exterior protegido.

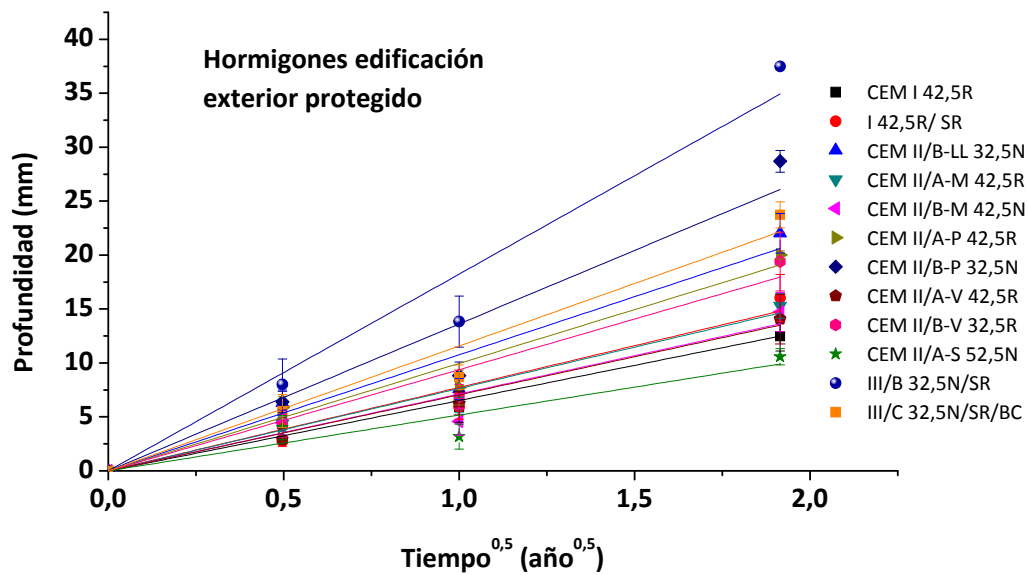


Figura 72. Profundidades hormigones edificación exterior no protegido.

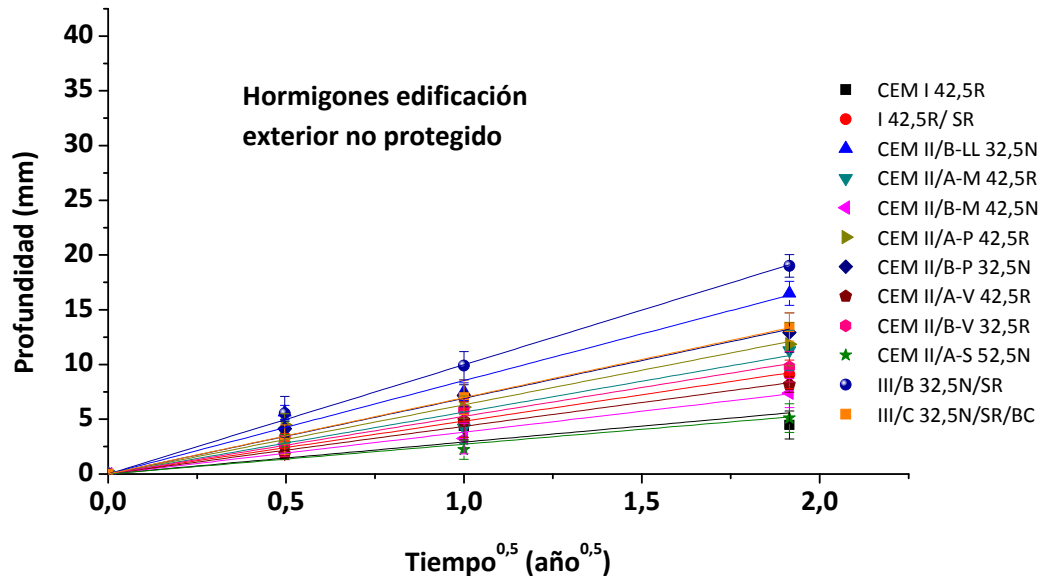




Figura 73. Profundidades hormigones edificación interior.

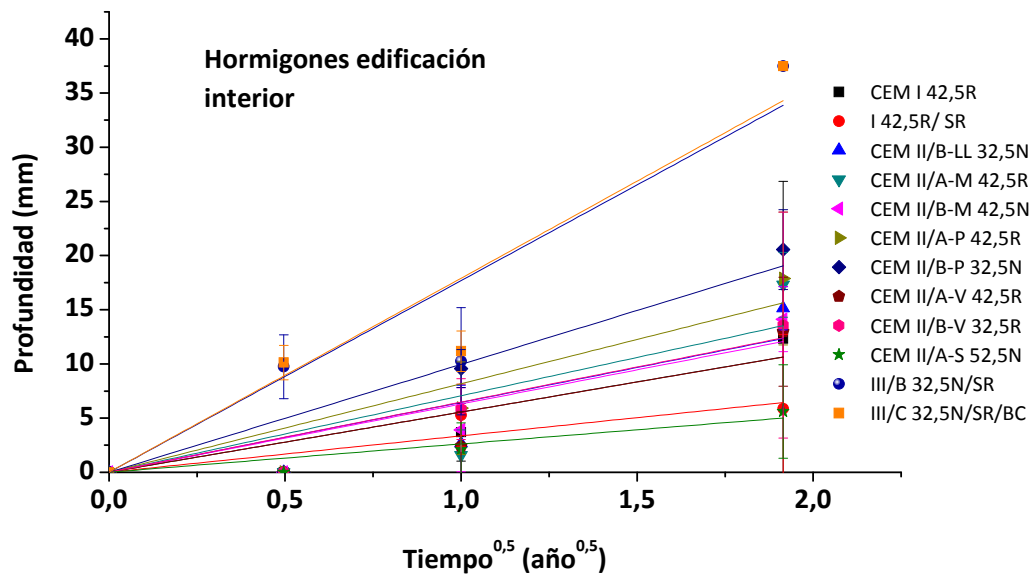


Figura 74. Profundidades hormigones civil exterior protegido.

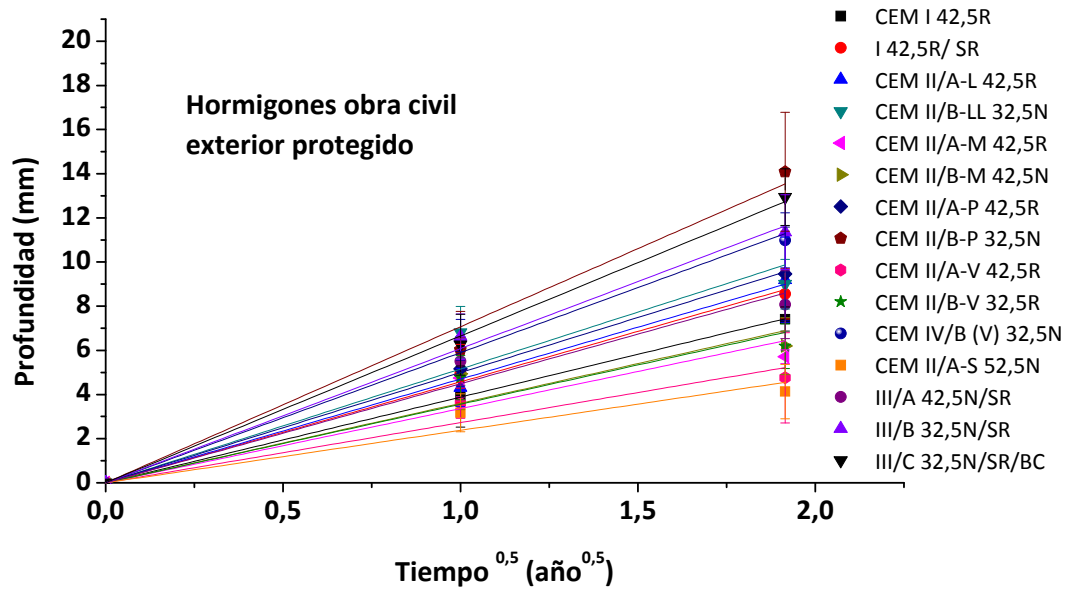


Figura 75. Profundidades hormigones civil exterior no protegido.

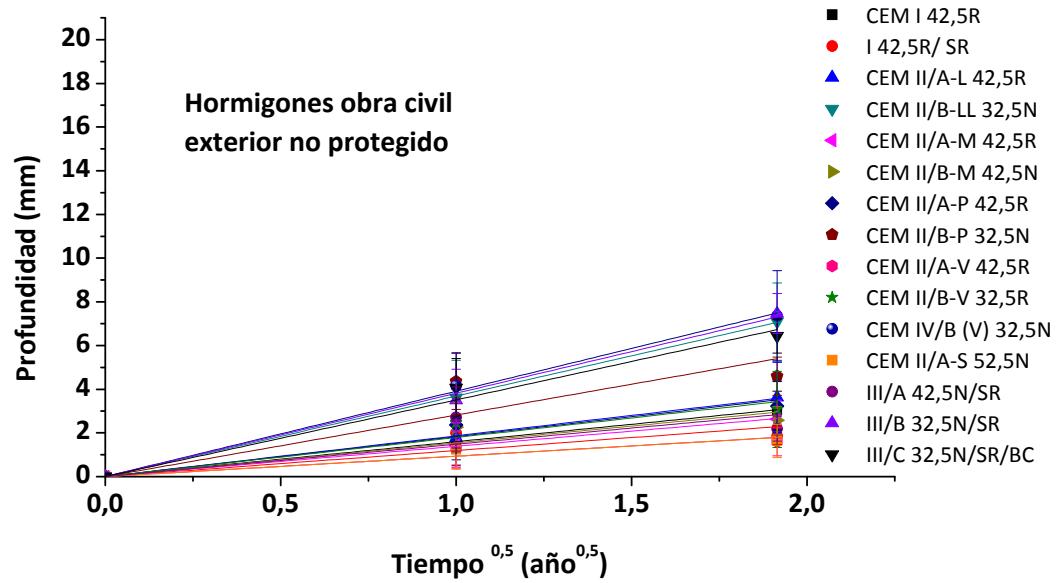


Figura 76. Profundidades hormigones civil interior.

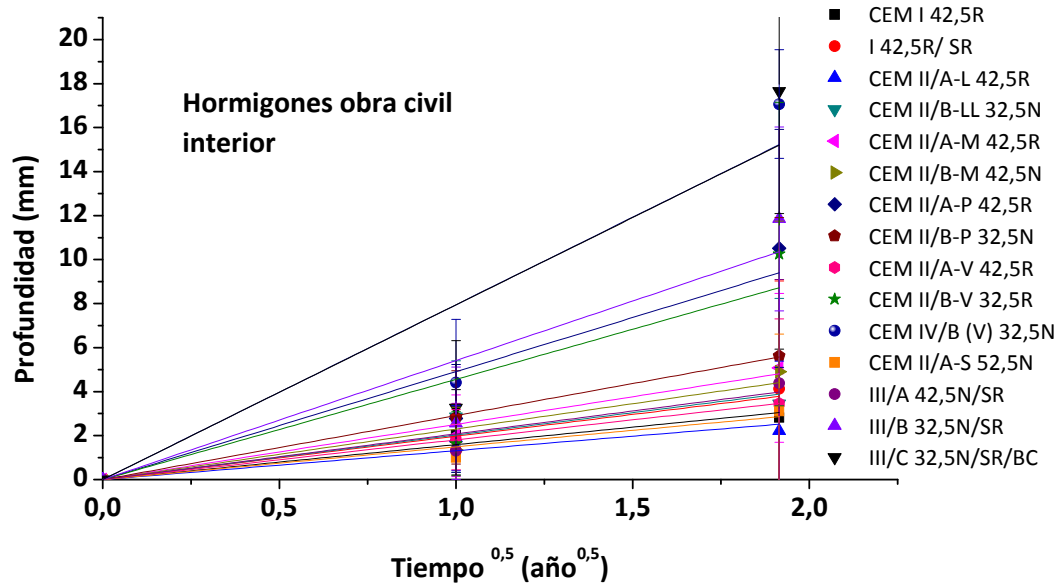


Tabla 18. Valores de  $k$  y  $R^2$  para hormigones tipo edificación.

a/c 0,6	EXTERIOR PROTEGIDO		EXTERIOR NO PROTEGIDO		INTERIOR	
	$k$ (mm/año <sup>0,5</sup> )	$R^2$	$k$ (mm/año <sup>0,5</sup> )	$R^2$	$k$ (mm/año <sup>0,5</sup> )	$R^2$
CEM I 42,5R	6,5	0,992	2,9	0,891	5,6	0,916
I 42,5R/ SR	7,7	0,980	4,8	0,992	3,4	0,891
CEM II/B-LL 32,5N	10,8	0,978	8,5	0,992	6,4	0,863
CEM II/A-M 42,5R	7,6	0,989	5,6	0,979	7,1	0,812
CEM II/B-M 42,5N	7,1	0,967	3,8	0,986	6,3	0,908
CEM II/A-P 42,5R	10,0	0,987	6,3	0,990	8,2	0,925
CEM II/B-P 32,5N	13,6	0,968	6,9	0,997	10,0	0,948
CEM II/A-V 42,5R	7,1	0,995	4,4	0,995	5,6	0,868
CEM II/B-V 32,5R	9,4	0,981	5,3	0,997	6,5	0,944
CEM II/A-S 52,5N	5,2	0,953	2,7	0,942	2,6	0,936
III/B 32,5N/SR	18,2	0,984	10,0	0,999	17,7	0,957
III/C 32,5N/SR/BC	11,6	0,984	7,0	1,000	17,9	0,965

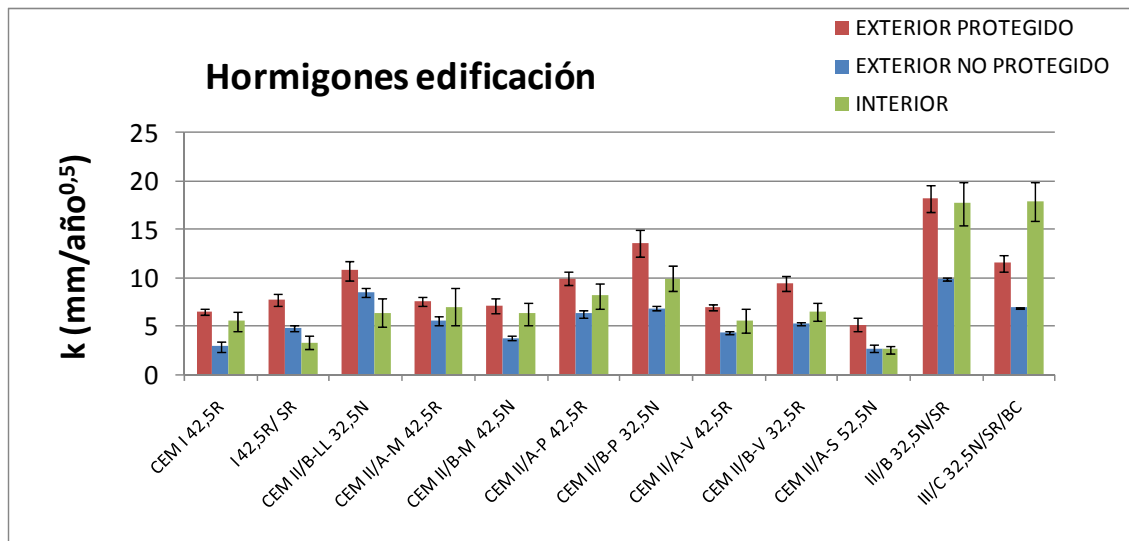
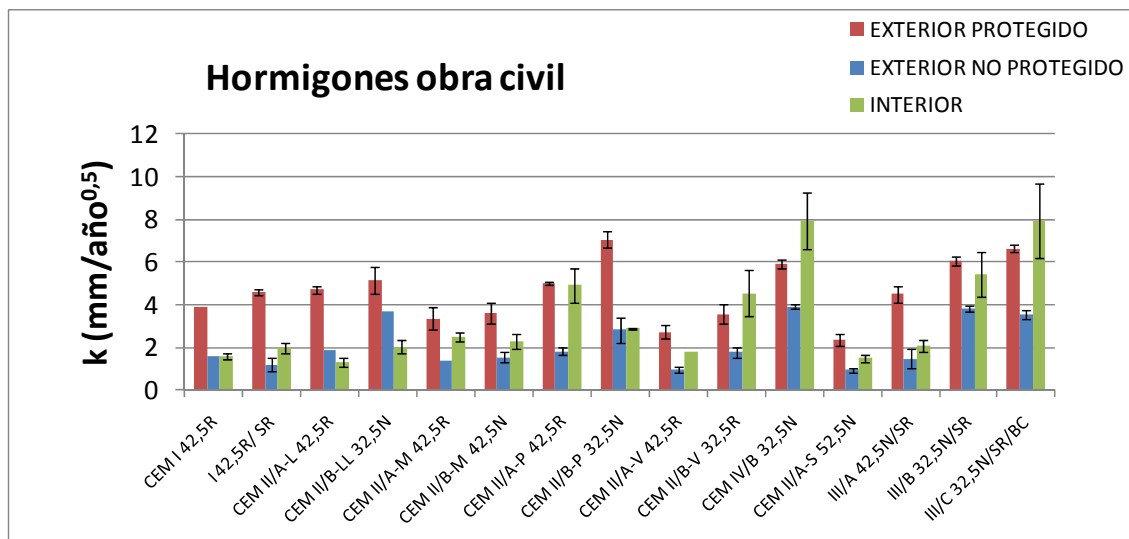
Figura 77. Valores de  $k$  obtenidos para hormigones tipo edificación.

Tabla 19. Valores de  $k$  y  $R^2$  para hormigones tipo obra civil.

a/c 0,45	EXTERIOR PROTEGIDO		EXTERIOR NO PROTEGIDO		INTERIOR	
	$k$ (mm/año <sup>0,5</sup> )	$R^2$	$k$ (mm/año <sup>0,5</sup> )	$R^2$	$k$ (mm/año <sup>0,5</sup> )	$R^2$
CEM I 42,5R	3,9	1,000	1,6	1,000	1,6	0,980
I 42,5R/ SR	4,6	0,998	1,2	0,891	2,0	0,970
CEM II/A-L 42,5R	4,7	0,998	1,9	0,999	1,3	0,951
CEM II/B-LL 32,5N	5,2	0,972	3,7	1,000	2,0	0,956
CEM II/A-M 42,5R	3,4	0,956	1,4	1,000	2,5	0,989
CEM II/B-M 42,5N	3,6	0,964	1,5	0,944	2,3	0,955
CEM II/A-P 42,5R	5,0	1,000	1,8	0,977	4,9	0,951
CEM II/B-P 32,5N	7,1	0,994	2,8	0,925	2,9	1,000
CEM II/A-V 42,5R	2,7	0,972	0,9	0,962	1,8	1,000
CEM II/B-V 32,5R	3,6	0,970	1,8	0,963	4,6	0,899
CEM IV/B 32,5N	5,9	0,997	3,9	0,999	7,9	0,949
CEM II/A-S 52,5N	2,4	0,970	0,9	0,972	1,5	0,972
III/A 42,5N/SR	4,5	0,986	1,5	0,843	2,1	0,964
III/B 32,5N/SR	6,1	0,998	3,8	0,998	5,4	0,930
III/C 32,5N/SR/BC	6,6	0,999	3,5	0,993	7,9	0,914

Figura 78. Valores de  $k$  obtenidos para hormigones tipo obra civil.

Los datos medidos de 'profundidad de carbonatación' en las probetas de hormigón tipo edificación y las de obra civil expuestas a carbonatación natural se ajustan en todos los casos a funciones proporcionales a la raíz cuadrada del tiempo  $y = k \cdot \sqrt{t}$ . Los rangos en los que se encuentran los valores de las constantes en cada ambiente se encuentran en la **Tabla 20**.

Tabla 20. Rangos de las  $k$  de  $y = k \cdot \sqrt{t}$ .

	$k$ edificación (mm/año <sup>1/2</sup> )	$k$ obra civil (mm/año <sup>1/2</sup> )
Exterior protegido	5,2 - 18,2	2,4 - 7,1
Exterior no protegido	2,7 - 10,0	0,9 - 3,9
Interior	2,6 - 17,9	1,3 - 7,9

Los hormigones tipo edificación presentan constantes de proporcionalidad superiores, alrededor del doble, a las correspondientes a los de tipo obra civil. Para ambos tipos de hormigón las probetas del exterior protegido presentan valores mayores que las del no protegido. En el interior se encuentran las probetas con menores constantes de proporcionalidad, pero también algunas con constantes del orden de las encontradas en las probetas del exterior protegido, es decir, en este ambiente existe mucha más dispersión de valores que en los ambientes exteriores.

Dentro del grupo de las probetas tipo edificación aquellas que menor constante de proporcionalidad con la raíz del tiempo presentan son en los tres ambientes las fabricadas con cemento CEM II/A-S 52,5N, con adición de 6-20% de escoria. Se trata del único cemento con resistencia 52,5. En el interior la constante vale 2,6, en el exterior no protegido 2,7 y en el protegido 5,2 mm/año<sup>1/2</sup>. En las probetas tipo obra civil del exterior aquellas que menor valor de  $k$  presentan, 0,9 y 2,4 mm/año<sup>1/2</sup> en el no protegido y en el protegido, respectivamente, son también las fabricadas con cemento CEM II/A-S 52,5N. En el interior las probetas fabricadas con este cemento presentan valores de  $k$  muy cercanos al mínimo.

Dividiendo las probetas en grupos en función del valor de su constante, aquellas que se encuentran siempre entre las que menor constante de proporcionalidad tienen son las fabricadas con cementos sin adiciones (CEM I 42,5R y I 42,5R/SR), con 6-20% de escoria (CEM II/A-S 52,5N), con 6-20% de ceniza volante (CEM II/A-V 42,5R), con 20-35% de escoria y ceniza volante (CEM II/B-M (S-V) 42,5N) y con 36-65% de escoria (III/A 42,5N/SR). En otro grupo están las probetas que presentan mayores constantes y que se corresponden con las fabricadas con cementos con 6-20% de puzolana (CEM II/A-P 42,5R), con 20-35% de puzolana (CEM II/B-P 32,5N), con 36-55% de ceniza volante (CEM IV/B (V) 32,5N), con 66-80% de escoria (III/B 32,5N/SR) y con 81-95% de escoria (III/C 32,5N/SR/BC). Las demás presentan valores intermedios y dispersos.

A la vista de estos resultados puede decirse que la resistencia del cemento, es decir, la resistencia a 28 días del mortero normalizado fabricado con ese cemento, juega un papel fundamental en su resistencia a la carbonatación desde el punto de vista del avance del frente de cambio de pH. En el grupo de las probetas con menor constante todos los cementos tienen resistencia 42,5 mientras que en el grupo de mayor constante todos excepto uno tienen resistencia 32,5.

Además, el porcentaje de adiciones también juega un papel importante. En el grupo de las probetas de menor constante, solo uno de los seis cementos tiene porcentajes de adiciones mayores del 35%. En el grupo de las probetas con mayor constante todos los cementos,

excepto uno, tienen porcentajes de adiciones mayores del 20%.

En cuanto a la naturaleza de las adiciones, la puzolana aumenta la constante más que la ceniza volante o la escoria.

#### 4.1.2.2. Cantidad de CO<sub>2</sub> combinado en un año

En las Figuras 79 y 80 se representan las cantidades de CO<sub>2</sub> absorbido en la zona de pH inferior a 8-9, es decir, en la zona incolora tras el ensayo de coloración por fenolftaleína, en las probetas de hormigón de a/c 0,6 y 0,45, respectivamente, al cabo de un año. Los datos representados se calcularon restando los valores medidos al año menos los medidos a 28 días, es decir, descontando las cantidades de CO<sub>2</sub> correspondientes al carbonato cálcico presente en el cemento antes de la carbonatación. Los valores están expresados en porcentajes de CO<sub>2</sub> por gramo de cemento a 950°C.

Figura 79. CO<sub>2</sub> absorbido en zona de pH<8-9 en hormigones tipo edificación en un año.

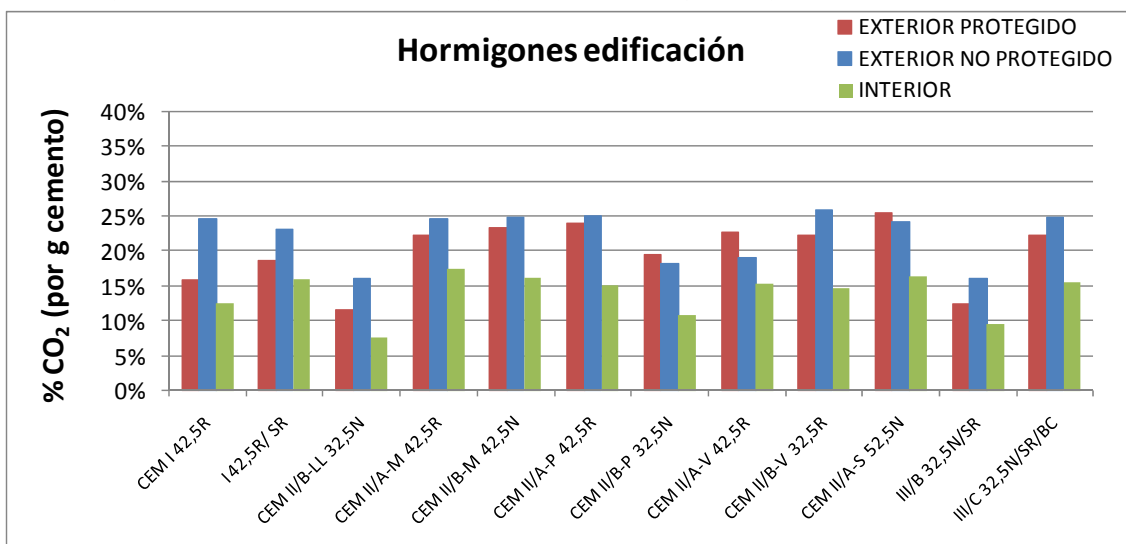
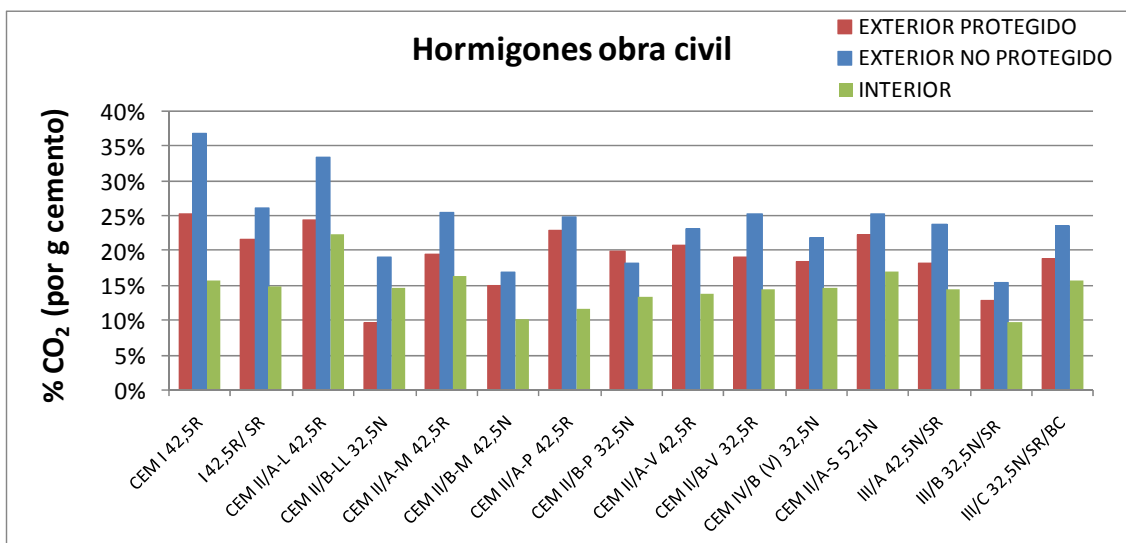


Figura 80. CO<sub>2</sub> absorbido en zona de pH<8-9 en hormigones tipo obra civil en un año.



Como puede apreciarse en ambas figuras las probetas del exterior no protegido absorben más  $\text{CO}_2$  en la zona de  $\text{pH} < 8-9$  que las del exterior protegido. También en ambos casos las probetas del interior son las que menos absorben. Los rangos de absorción son similares para los dos tipos de hormigón: en el exterior no protegido varían entre 15 y 25%, en el exterior protegido entre 10 y 25%, y en el interior entre 5 y 20%. En los hormigones de tipo obra civil existen dos excepciones: las probetas fabricadas con cementos CEM I 42,5R y CEM II/A-L 42,5R absorben en el exterior no protegido porcentajes de  $\text{CO}_2$  cercanos al 35%.

En cuanto a los diferentes tipos de cemento, las probetas de ambas dosificaciones que menos absorben en los tres ambientes son las fabricadas con cementos CEM II/B-LL 32,5N con 21-35% de adición caliza y III/B 32,5N/SR con 66-80% de escoria. Las probetas de los demás cementos no presentan grandes diferencias de absorción; dentro de algunos grupos de probetas con el mismo tipo de cemento se aprecia una ligera disminución de la absorción al aumentar el porcentaje de adiciones.

## 4.2. CARBONATACIÓN ACELERADA

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de carbonatación acelerada, realizados con probetas de pasta y mortero, en ambientes con varias concentraciones de  $\text{CO}_2$  y humedades relativas.

### 4.2.1. CARBONATACIÓN DE PASTAS A 0,5% $\text{CO}_2$ 1 AÑO

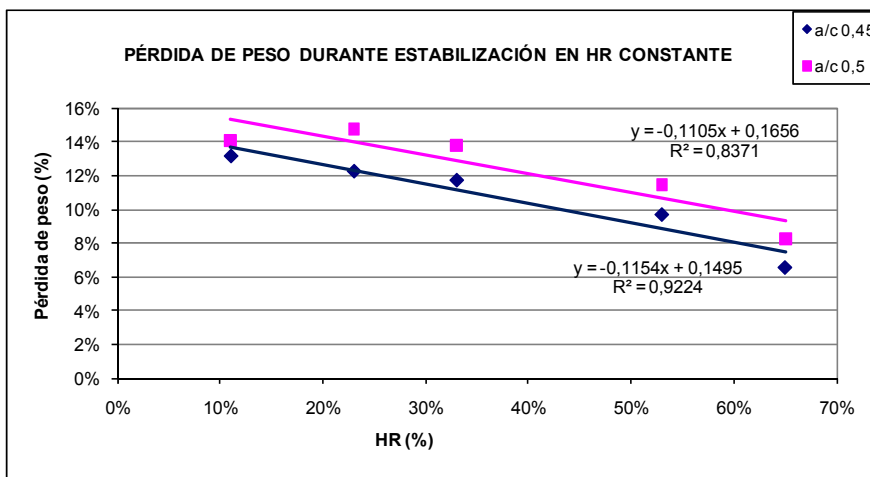
En las probetas carbonatadas al 0,5% de  $\text{CO}_2$  en cinco humedades relativas diferentes, 11, 23, 33, 53 y 65%, durante un año, se realizaron ensayos de medida de peso, profundidad del frente de cambio de pH, TGA, MIP y XRD. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

#### 4.2.1.1. Pesos

En la **Figura 81** se representan las pérdidas de peso que experimentaron las probetas en la estabilización previa a la carbonatación durante 50 días, en humedades relativas constantes (11, 23, 33, 53 y 65%), así como los ajustes lineales de estos datos en función de la humedad relativa. Como puede apreciarse en la gráfica, las pérdidas de peso son ligeramente superiores en las probetas de a/c 0,5 que en las de 0,45. Ambas relaciones a/c son altas para probetas de pasta, es decir, en ambos casos sobra agua y no toda se utiliza para hidratar el cemento correspondiente. En las de mayor a/c sobra más agua, lo cual implica mayor cantidad de agua evaporable, no combinada, y mayor pérdida de la misma durante el secado.

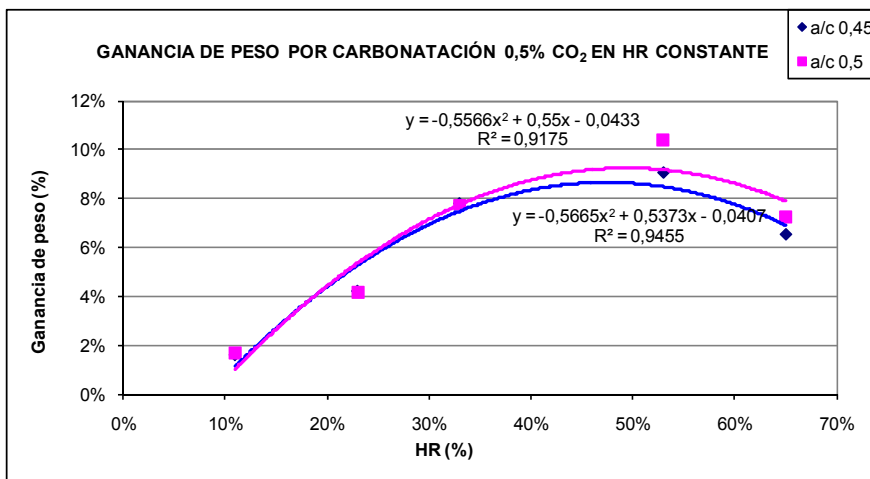
Al disminuir la humedad las pérdidas de peso aumentan de forma lineal, siendo esta relación más clara en las probetas de a/c 0,45. En las de a/c 0,5 el comportamiento no es tan regular.

Figura 81. Pérdidas de peso de las probetas durante la estabilización en HR constante.



Las ganancias de peso experimentadas por las probetas después de la carbonatación al 0,5% de  $\text{CO}_2$  durante un año están representadas en la **Figura 82** en función de la humedad relativa. Como puede observarse, las ganancias de peso aumentan con la HR hasta alcanzar un valor máximo alrededor del 50% de HR. A partir de ahí las ganancias de peso son menores, llegando a un valor al 65% de HR inferior al alcanzado al 33%. El comportamiento de la ganancia de peso en función de la humedad es similar en ambas relaciones a/c. A HR entre 11 y 33% los valores son prácticamente iguales para ambas relaciones a/c, sin embargo, a 53 y 65% las ganancias son mayores en las probetas de mayor a/c. En ambos casos, como se aprecia en la **Figura 82**, los datos se pueden ajustar a parábolas, encontrándose el máximo de la curva correspondiente a la mayor relación a/c a una HR ligeramente superior al correspondiente a la de menor a/c.

Figura 82. Ganancias de peso por carbonatación. Ajuste parabólico.



En las **Figuras 83 y 84** se representa la evolución con el tiempo de los incrementos de peso en cada una de las atmósferas de HR constante de las probetas de a/c 0,45 y 0,5, respectivamente. En todos los casos estas evoluciones temporales se ajustan a funciones de exponenciales del tipo  $y = y_0 + A \cdot e^{-\frac{x}{\tau}}$ , siendo la tendencia, en casi todas las HR, muy similar en ambas relaciones a/c. Como puede observarse, las probetas carbonatadas al 11 y al 23% alcanzan su valor máximo de ganancia de peso por carbonatación antes de terminar el año de



ensayo. Las carbonatadas a 33, 53 y 65% de HR, sin embargo, no han llegado a su máximo después de un año.

Figura 83. Evolución con el tiempo del incremento de peso probetas a/c 0,45.

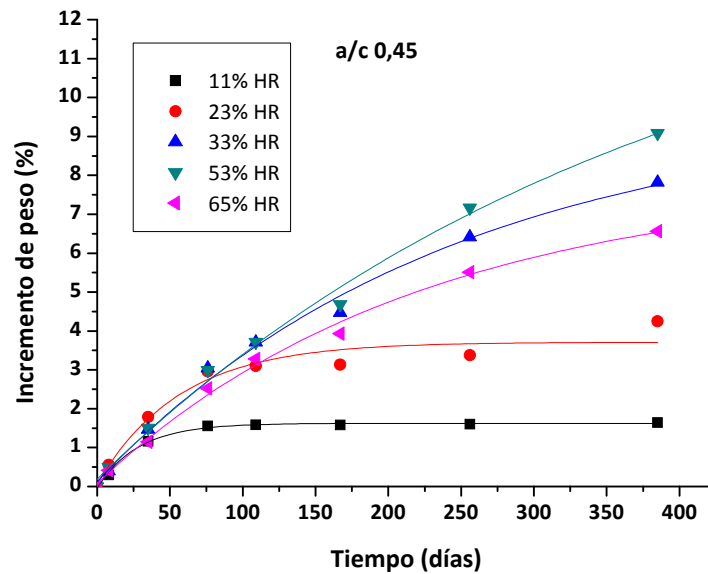
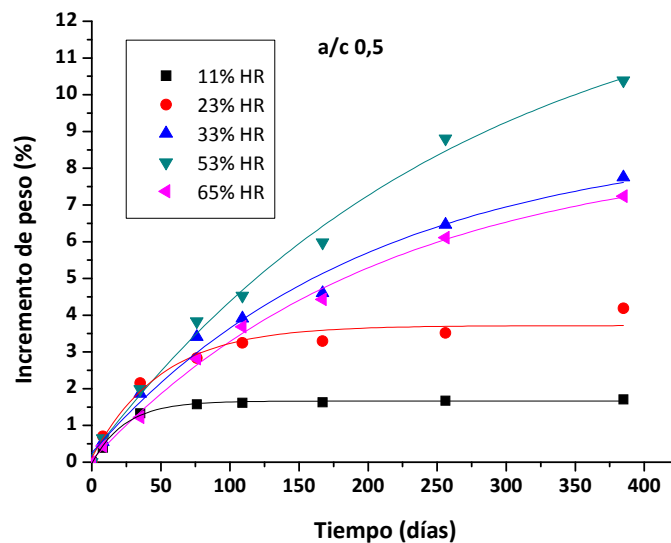


Figura 84. Evolución con el tiempo del incremento de peso probetas a/c 0,5.



En la **Tabla 21** se encuentran los parámetros de la función de ajuste  $y_0$ ,  $A$  y  $\tau$ . Las probetas de ambas relaciones a/c carbonatadas al 11% HR tienen exactamente la misma evolución, alcanzando ya a los 70 días el máximo de carbonatación, en ambos casos con una ganancia de peso inferior al 2%. Las probetas de ambas relaciones a/c carbonatadas al 23% de HR tienen también evoluciones similares, alcanzando valores máximos de incremento de peso cercanos al 4%. En las carbonataciones al 33% de HR tanto los valores máximos de incremento de peso como los de  $\tau$  son ligeramente superiores en las probetas de a/c 0,45, donde se alcanzan ganancias de peso cercanas al 10%. Las probetas carbonatadas al 53% de HR son aquéllas que más peso ganan por carbonatación, alcanzando las de a/c 0,45 máximos del 14% y las de a/c 0,5 del 13,5%. A esta humedad los  $\tau$  son también mayores en las probetas de menor a/c. Por último, en las carbonataciones al 65% de HR, similares a las del 33% de HR, se alcanzan

incrementos de peso máximos del 8-9%.

Aunque las diferencias entre ambas relaciones son pequeñas, se observa claramente que los valores de  $\tau$ , tiempo necesario para que las ganancias de peso alcancen el 63,2% de su valor máximo, son mayores en las probetas de a/c 0,45. Es decir, menor relación a/c implica menor velocidad de carbonatación/reacción. En ambas relaciones a/c el mayor valor de  $\tau$  corresponde a las probetas carbonatadas al 53%, indicando que las probetas que más peso ganan por carbonatación son las que a su vez tardan más en alcanzar el máximo.

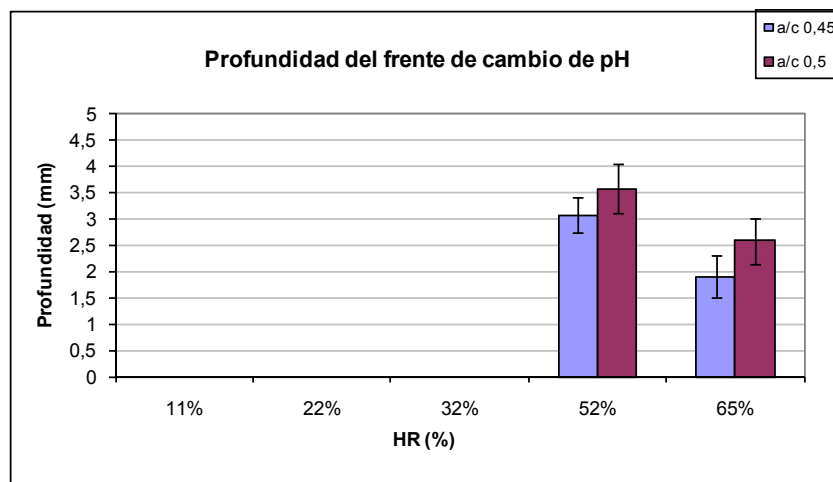
**Tabla 21. Parámetros de la función de ajuste.**

HR (%)	a/c 0,45				a/c 0,5			
	$y_0$ (% peso)	$A$ (% peso)	$\tau$ (días)	$R^2$	$y_0$ (% peso)	$A$ (% peso)	$\tau$ (días)	$R^2$
11	1,6	-1,7	28,2	0,995	1,7	-1,7	23,7	0,994
23	3,7	-3,6	57,0	0,947	3,7	-3,6	50,0	0,960
33	9,7	-9,6	241,2	0,991	8,9	-8,6	199,6	0,984
53	14,3	-14,1	389,6	0,993	13,7	-13,5	270,9	0,993
65	7,9	-7,8	221,4	0,994	8,6	-8,5	209,9	0,995

#### 4.2.1.2. Profundidad del frente de cambio de pH

Al final del ensayo de medida de la ‘profundidad de carbonatación’ mediante el indicador de pH de fenolftaleína sólo las probetas estabilizadas y carbonatadas en HR de 53% y 65% presentaban una zona incolora, es decir, con pH inferior a 8, siendo ésta mayor en las probetas de mayor a/c (**Figura 85**). En ambas relaciones a/c la ‘profundidad’ de las probetas carbonatadas al 53% de HR es mayor que la de las probetas carbonatadas al 65%. En el resto de las probetas la fenolftaleína viró a color púrpura intenso en todas superficies, indicando que éstas se encontraban a pH superior a 9.

**Figura 85. ‘Profundidad de carbonatación’ al final del ensayo.**



Aunque las probetas carbonatadas al 33% HR ganan más peso en la carbonatación que las de 65%, las probetas del 33% están a un pH superior a 9, mientras que las del 65% presentan una zona con pH inferior a 8. Es decir, mayores incrementos de peso por carbonatación no implican mayores 'profundidades de carbonatación'.

#### 4.2.1.3. Análisis térmico gravimétrico

En la **Figura 86** se representan las cantidades de portlandita iniciales y finales de las probetas de ambas relaciones a/c para cada una de las humedades en las que se estabilizaron y carbonataron al 0,5% de CO<sub>2</sub> durante un año. Los valores están expresados por gramos de cemento a 950°C. Como puede observarse, las cantidades de portlandita iniciales de las cinco probetas de a/c 0,45 son muy similares, entre 18 y 20%. En las de a/c 0,5 hay un poco más variabilidad aunque todas se encuentran entre 17 y 22%. En cuanto a las cantidades finales, en ninguna probeta se consume por completo la portlandita. Desde 11 hasta 53% de HR, a medida que aumenta la humedad, disminuye la cantidad de portlandita, mientras que al 65% la cantidad de portlandita aumenta con respecto a la del 53%. En ambos casos la variación de peso de la portlandita final presenta la misma tendencia.

En la **Figura 87** se representan las cantidades de carbonato cálcico en las probetas antes y después del ensayo de carbonatación. Las cantidades iniciales son muy similares en las diez probetas, alrededor del 5%, mientras que las cantidades finales varían considerablemente en función de la humedad. El comportamiento frente a la humedad es inverso al que presentan la portlandita, es decir, desde 11 hasta 53% de HR el carbonato cálcico va aumentando con la HR y después a 65% disminuye. Las cantidades formadas de carbonato son muy similares en ambas relaciones a/c en HR de 11, 23 y 33%, sin embargo, en 53 y 65% las cantidades en las de a/c 0,5 son superiores que en las de a/c 0,45. Para ambas relaciones de a/c la tendencia de comportamiento es la misma.

**Figura 86. Cantidades iniciales y finales de portlandita.**

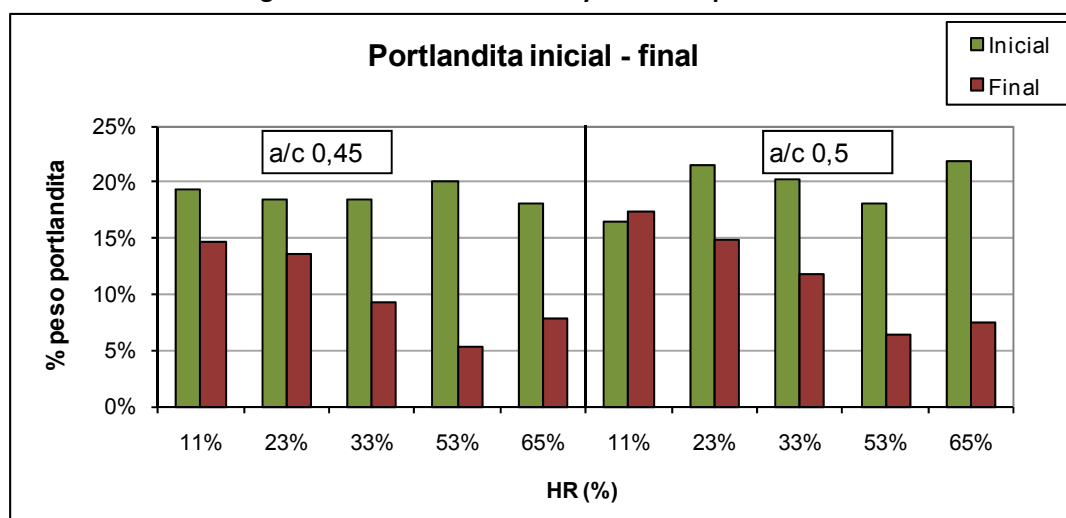
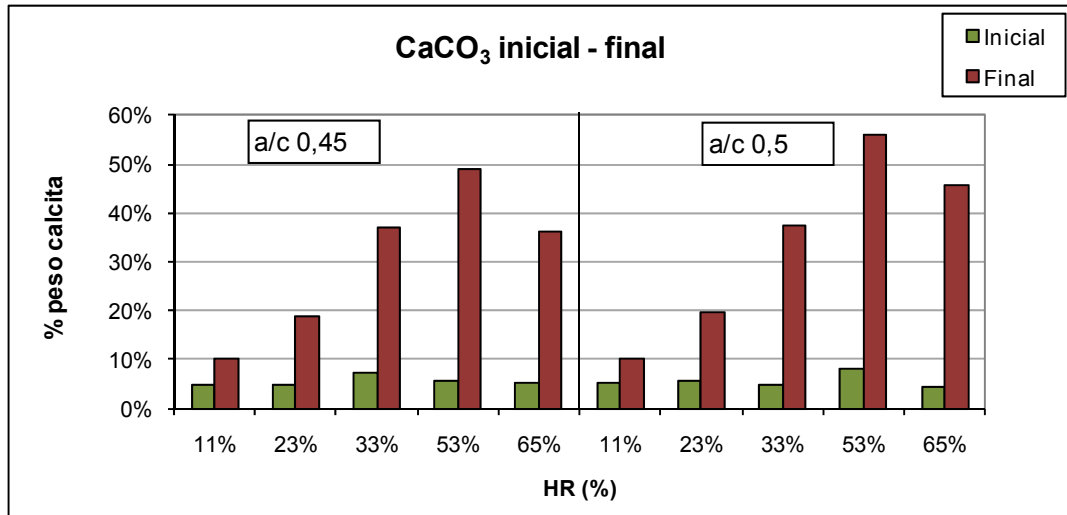
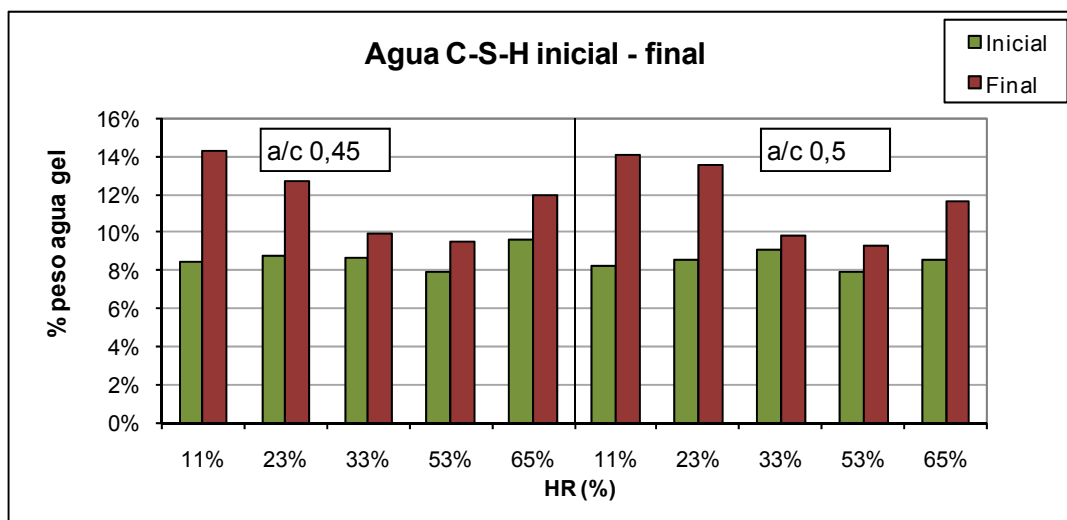


Figura 87. Cantidades iniciales y finales de calcita.



En la **Figura 88** se representan las cantidades iniciales y finales de agua de gel C-S-H, calculadas a partir de la pérdida de peso desde 110°C hasta el comienzo de la descomposición de la portlandita. Las cantidades iniciales son muy similares en todas las probetas, entre el 8 y el 9%. Las cantidades finales son mayores que las iniciales en todas las probetas, siendo esta diferencia mayor cuanto menor es la cantidad de carbonato cálcico formado. Es decir, la tendencia del agua de gel C-S-H de las probetas carbonatadas, respecto a la HR, es similar a la de la portlandita, pero la portlandita disminuye respecto al estado inicial en casi todos los casos y el agua de gel aumenta en todos los casos.

Figura 88. Cantidades iniciales y finales de agua de gel C-S-H.



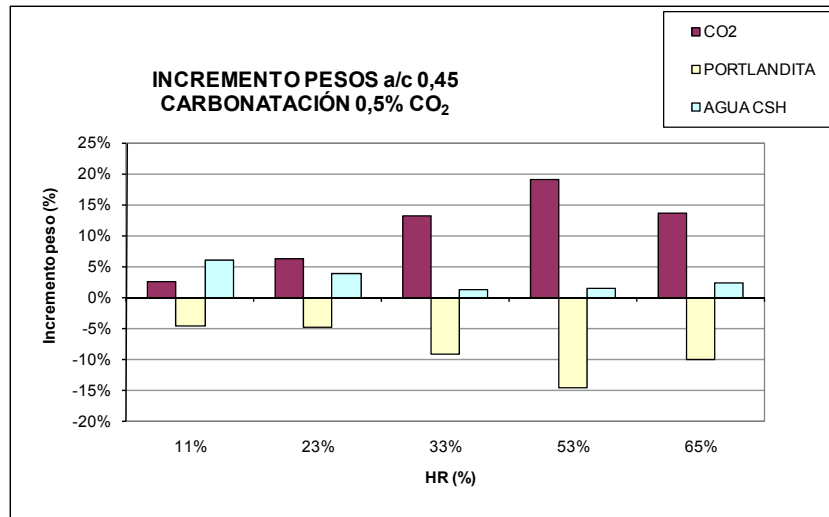
En las **Figuras 89 y 90** están representados los incrementos de peso del CO<sub>2</sub>, la portlandita y el agua de gel C-S-H de las probetas de a/c 0,45 y 0,5, respectivamente, después de la carbonatación, expresados por gramos de cemento a 950°C. En todos los casos, excepto la probeta de a/c 0,5 al 11% de HR, disminuye la portlandita y aumentan el CO<sub>2</sub> y el agua de gel.

Las ganancias de CO<sub>2</sub> en ambas relaciones a/c se comportan de manera similar a las ganancias totales de peso de las probetas en función de la humedad relativa, es decir, aumentando con

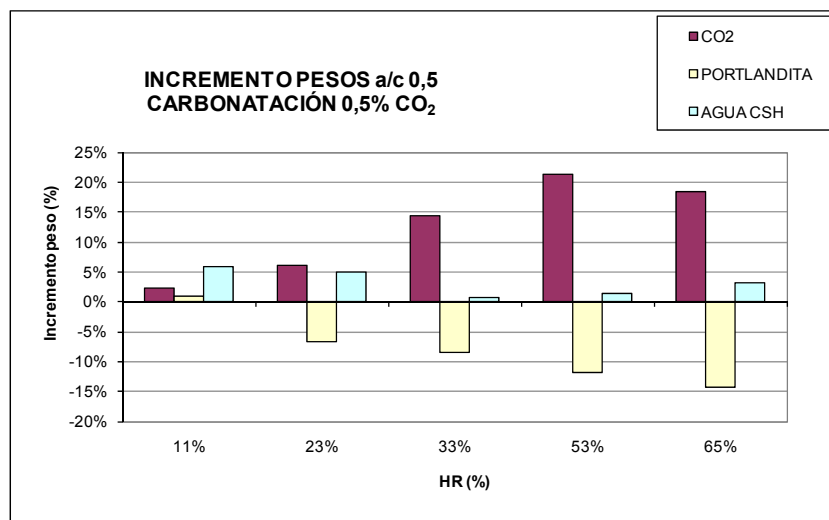
la HR hasta alcanzar un máximo alrededor del 50% y disminuyendo después para mayores HR.

Las ganancias de agua de gel se comportan de manera opuesta a las de  $\text{CO}_2$ , es decir, alcanzan su valor máximo para HR del 11% y van disminuyendo con la HR hasta llegar a un mínimo a humedades intermedias, aumentando ligeramente después a mayores HR. A pesar de que el mínimo del agua de gel aparece a HR menores que el máximo de  $\text{CO}_2$ , se puede decir que las probetas que más se carbonatan son las que menos agua de gel combinan durante la carbonatación.

**Figura 89. Incrementos de peso de  $\text{CO}_2$ , portlandita y agua de gel en probetas de a/c 0,45.**



**Figura 90. Incrementos de peso de  $\text{CO}_2$ , portlandita y agua de gel en probetas de a/c 0,5.**

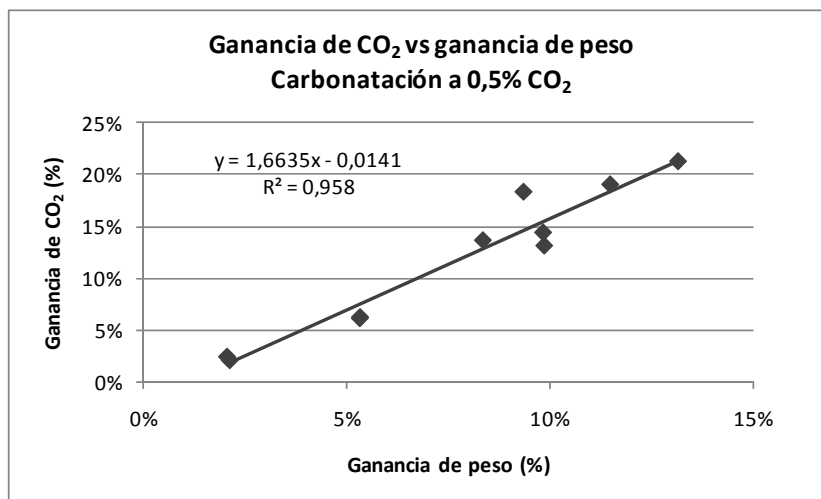


Las probetas que más  $\text{CO}_2$  ganan son también las que más portlandita pierden, siguiendo las pérdidas de portlandita un comportamiento muy similar a las ganancias de  $\text{CO}_2$ . Solamente en un caso de las probetas de a/c 0,5 no se ha observado este comportamiento. Salvo por este hecho, las probetas de ambas relaciones a/c se comportan de manera muy similar en cuanto a los incrementos de  $\text{CO}_2$ , portlandita y agua de gel.

Las cantidades ganadas de CO<sub>2</sub> son muy superiores a las correspondientes a la carbonatación de la portlandita, lo cual parece indicar que otras fases, como el gel C-S-H, los anhidros y las fases minoritarias AFm y Aft, también se carbonatan, a pesar de que las cantidades de agua de gel aumentan.

Para comprobar la relación entre las ganancias de peso y los incrementos de CO<sub>2</sub>, en la **Figura 91** se representan los valores correspondientes a las probetas de ambas relaciones a/c ensayadas en cada una de las cinco humedades relativas, así como el ajuste lineal de los datos. El buen ajuste que se obtiene para probetas de a/c 0,45 y 0,5 indica que, conociendo el incremento de peso de una probeta, se podría saber con una buena precisión, cuánto CO<sub>2</sub> se ha absorbido en la misma.

**Figura 91. Ganancia de CO<sub>2</sub> vs ganancia de peso carbonatación a 0,5% de CO<sub>2</sub>.**



#### 4.2.1.4. Porosimetría

Antes de la carbonatación casi todas las probetas tienen porosidades similares, alrededor del 25% (**Figura 92**). Después de la carbonatación (**Figura 93**) la mayoría de las probetas disminuyen su porosidad. De los datos obtenidos no parece deducirse ninguna relación con la humedad relativa, con la mayor o menor carbonatación, ni con la relación a/c.

**Figura 92. Porosidad de las probetas antes de la carbonatación.**

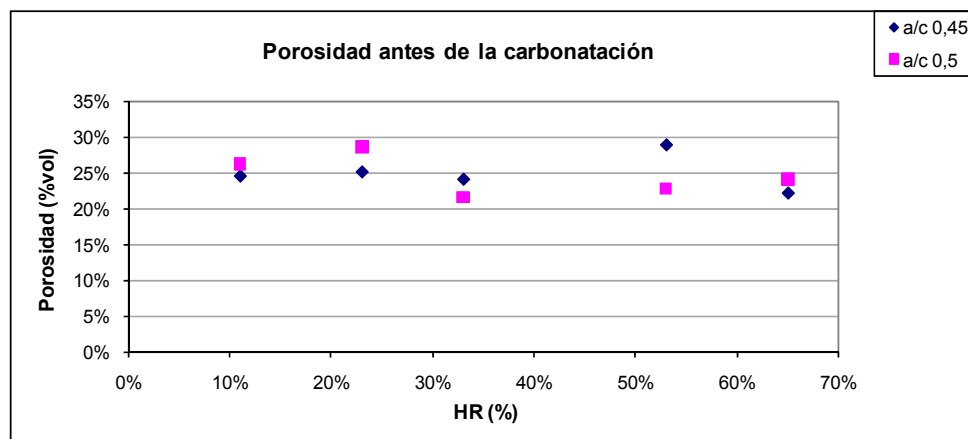
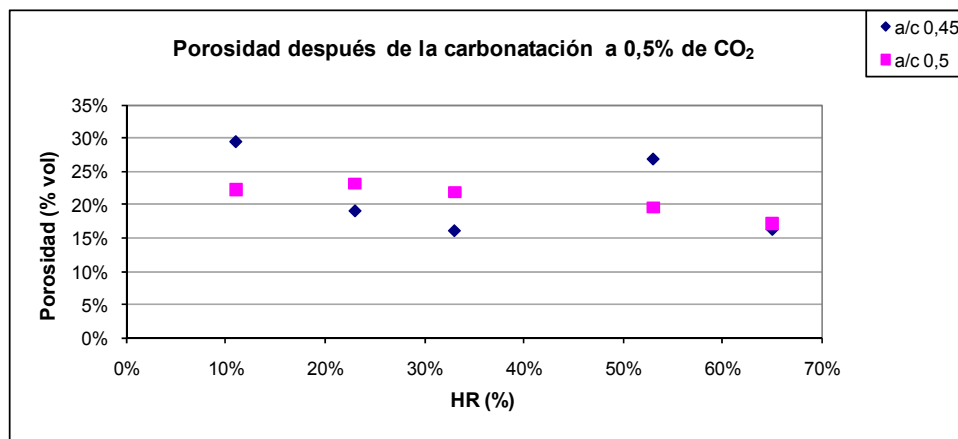


Figura 93. Porosidad de las probetas después de la carbonatación.



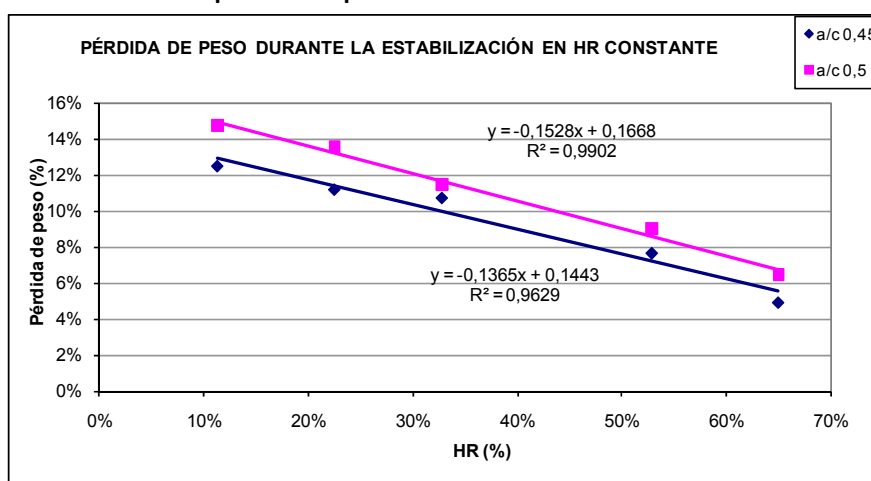
#### 4.2.2. CARBONATACIÓN DE PASTAS A 100% CO<sub>2</sub> 24 HORAS

En las probetas carbonatadas al 100% de CO<sub>2</sub> en cinco humedades relativas diferentes, 11, 23, 33, 53 y 65%, durante 24 horas se realizaron ensayos de variación de peso, profundidad del frente de cambio de pH, TGA, MIP y XRD. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

##### 4.2.2.1. Pesos

En la **Figura 94** se representan las pérdidas de peso sufridas por cada probeta durante la estabilización previa a la carbonatación durante 50 días en humedades relativas constantes, así como los ajustes lineales de estos datos en función de la humedad relativa. Igual que ocurría con las probetas estabilizadas para carbonatar al 0,5 % de CO<sub>2</sub> (**Figura 81**) las de a/c 0,5 pierden más agua que las de a/c 0,45 debido a una mayor cantidad de agua evaporable respecto al peso de cemento. A medida que aumenta la HR donde se han estabilizado las probetas, las pérdidas de peso sufridas son menores, siendo la tendencia prácticamente lineal.

Figura 94. Pérdidas de peso de las probetas durante la estabilización en HR constantes.

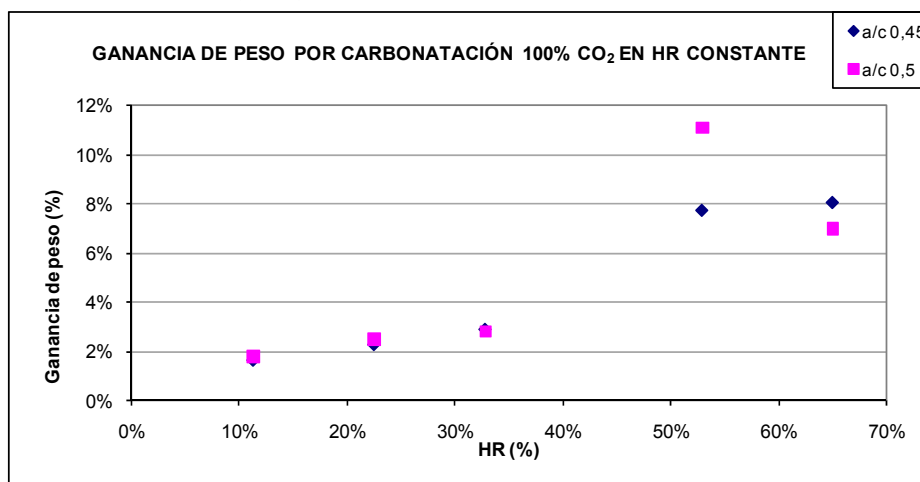


En la **Figura 95** están representadas las ganancias de peso de las probetas sometidas a carbonatación acelerada en un ambiente de 100% CO<sub>2</sub> durante 24 horas con HR constantes. Como puede observarse, las ganancias de peso experimentadas por las probetas estabilizadas

y carbonatadas en HR de 11%, 23% y 33% son prácticamente iguales para ambas relaciones a/c y aumentan ligeramente al aumentar la humedad. En cambio, las probetas de ambas relaciones a/c, estabilizadas y carbonatadas en HR de 53% y 65%, tienen un comportamiento diferente. Las de a/c 0,5 experimentan una ganancia de peso considerablemente mayor a 53% que a 65% HR, mientras que las de a/c 0,45 ganan aproximadamente el mismo peso en ambas HR, alrededor del 8%. Se trata de una diferencia significativa con respecto a los resultados obtenidos en el ensayo a 0,5% de  $\text{CO}_2$  (Figura 82) donde la probeta estabilizada y carbonatada a 33% HR experimentaba ganancias de peso similares, incluso ligeramente superiores, a la probeta de 65% HR. También hay que señalar que los valores de ganancia de peso en la carbonatación a 0,5% de  $\text{CO}_2$  durante un año se ajustan bien a la ecuación de una parábola, mientras que el ajuste de los datos de ganancia de peso en la carbonatación al 100% de  $\text{CO}_2$  no es tan evidente. Solo a partir de los valores correspondientes al 33% de HR parece que las ganancias de peso en función de la HR tienen forma parabólica, siendo la relación más clara en las probetas de a/c 0,5 que en las de 0,45.

En ambas carbonataciones, a 0,5% y a 100% de  $\text{CO}_2$ , se observa un comportamiento similar respecto a la relación a/c en las probetas estabilizadas y carbonatadas a HR iguales e inferiores a 33%, ya que los valores obtenidos para cada HR son prácticamente iguales para ambas relaciones a/c. A pesar de este hecho, en el caso de 0,5% de  $\text{CO}_2$  el aumento de la ganancia de peso con la HR, hasta 33%, es significativamente mayor que en el caso de 100% de  $\text{CO}_2$ .

**Figura 95. Ganancias de peso por carbonatación al 100% de  $\text{CO}_2$  24 horas en HR constante.**



En algunos casos los valores de ganancia de peso alcanzados a las 24 horas a 100%  $\text{CO}_2$  son superiores a los alcanzados después de 1 año a 0,5%  $\text{CO}_2$ , por ejemplo la probeta de a/c 0,5 a 53% HR alcanza un 11% de aumento de peso a las 24 horas y un 10,2% al año. En otros casos ocurre lo contrario, como en las probetas de ambas relaciones a/c a HR de 23% y de 33%. En general se encuentran valores relativamente similares en ambos ensayos, no superándose nunca el 12% de aumento de peso.

#### 4.2.2.2. Profundidad del frente de cambio de pH

De las probetas sometidas al ensayo de carbonatación acelerada al 100% de  $\text{CO}_2$  ninguna presentaba una zona incolora después de pulverizar la fenolftaleína sobre ellas. Las probetas estabilizadas y carbonatadas a 53% y 65% HR presentaban un cambio de tonalidad en su

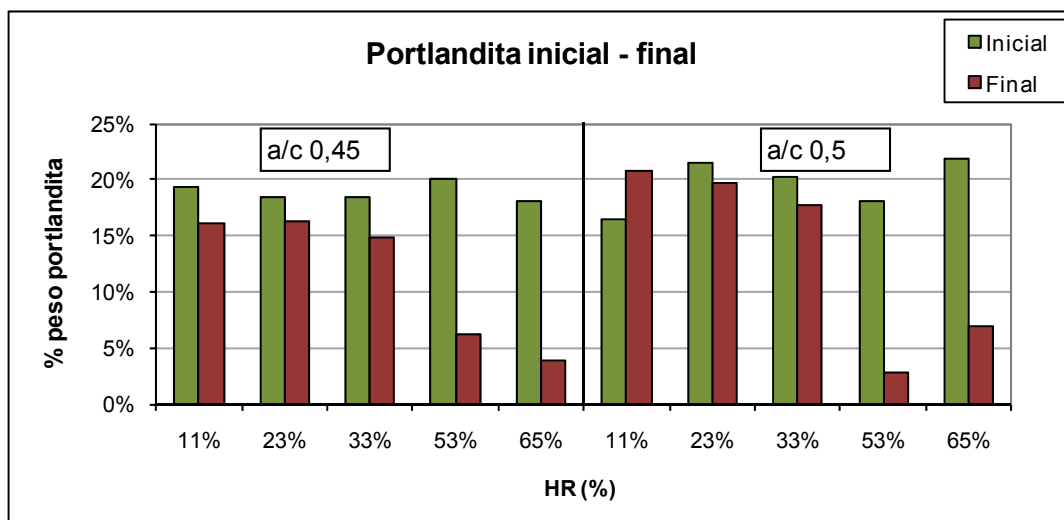


superficie permitiendo diferenciar dos zonas, una interior rojo púrpura intenso y otra exterior rosa, indicando que en esta zona rosa el pH se encuentra entre 8 y 9. Son también estas probetas, carbonatadas a 53 y 65% HR, las únicas que en el ensayo de carbonatación al 0,5% de CO<sub>2</sub> presentaban una cierta ‘profundidad de carbonatación’, aunque en este caso el pH sí había bajado por debajo de 8 ya que la fenolftaleína aparecía incolora en esa parte de la superficie. Es decir, similares ganancias de peso en un caso implican bajada de pH hasta 8-9 y en el otro, por debajo de 8.

#### 4.2.2.3. Análisis térmico gravimétrico

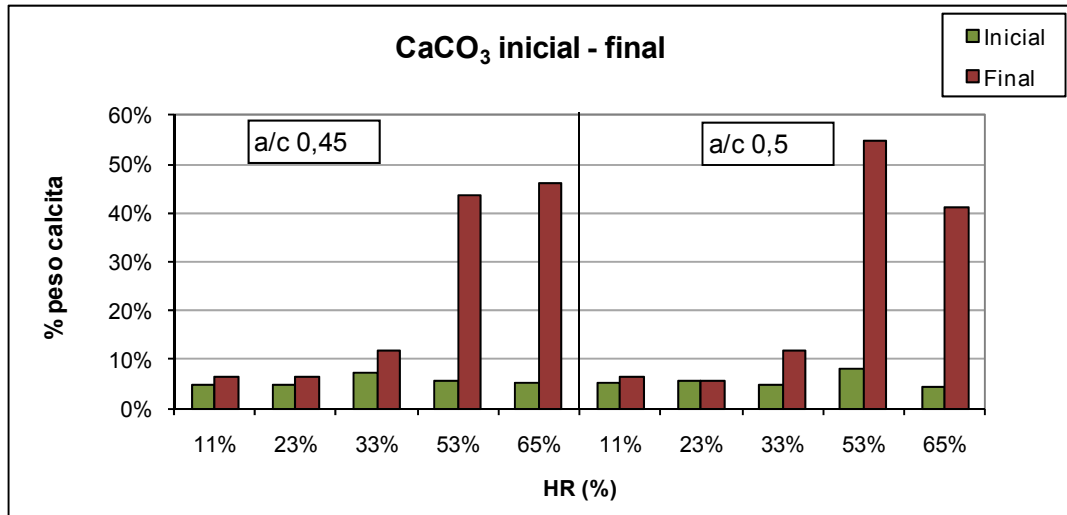
En la **Figura 96** se representan las cantidades de portlandita iniciales y finales de las probetas de ambas relaciones a/c en cada una de las humedades donde se estabilizaron y carbonataron al 100% de CO<sub>2</sub> durante 24 horas. Los valores están expresados por gramos de cemento a 950°C. En la **Figura 97** se representan los valores correspondientes al carbonato cálcico y en la **Figura 98** los del agua de gel C-S-H. Las cantidades iniciales de los tres compuestos, tomadas de referencia, son las mismas que las consideradas para los ensayos de carbonatación al 0,5% de CO<sub>2</sub>. Las cantidades finales de portlandita, carbonato cálcico y agua de gel C-S-H después de la carbonatación al 100% de CO<sub>2</sub>, sin embargo, son bastante diferentes a las obtenidas en el ensayo al 0,5% de CO<sub>2</sub> (**Figuras 86-88**). En todas las probetas disminuye la cantidad de portlandita y en ninguna de ellas se consume por completo (**Figura 96**). En las probetas de a/c 0,45 estas cantidades de portlandita disminuyen con la HR, mientras que en las de a/c 0,45 solo lo hacen hasta 53% de HR, para después aumentar a 65%. En ambos casos las probetas carbonatadas entre 11 y 33% de HR disminuyen muy ligeramente las cantidades de portlandita al finalizar el ensayo a las 24 horas.

**Figura 96. Cantidades iniciales y finales de portlandita.**



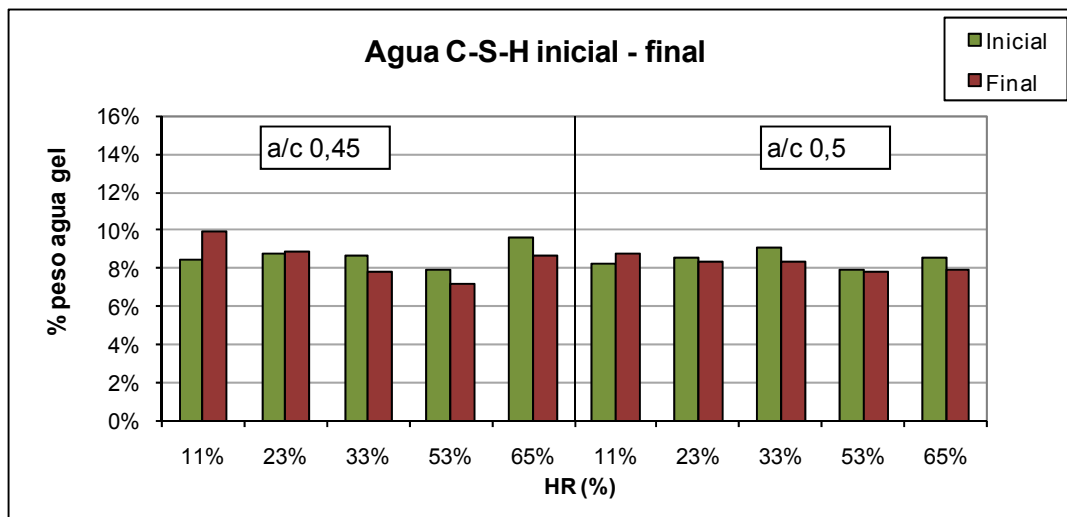
Las cantidades de carbonato cálcico existente en las probetas carbonatadas a 11 y 23% de HR apenas se modifican, las de 33% lo hacen ligeramente y las de 53 y 65% aumentan hasta valores cercanos al 50% de peso (**Figura 97**). En las probetas de a/c 0,5 la carbonatada al 53% de HR forma más carbonato que la de 65%, en las de a/c 0,45 ambas forman cantidades muy similares.

Figura 97. Cantidades iniciales y finales de calcita.



En las cantidades de agua de gel C-S-H (**Figura 98**) apenas se ven cambios, todas las probetas mantienen después de la carbonatación prácticamente las mismas cantidades iniciales.

Figura 98. Cantidades iniciales y finales de agua de gel.

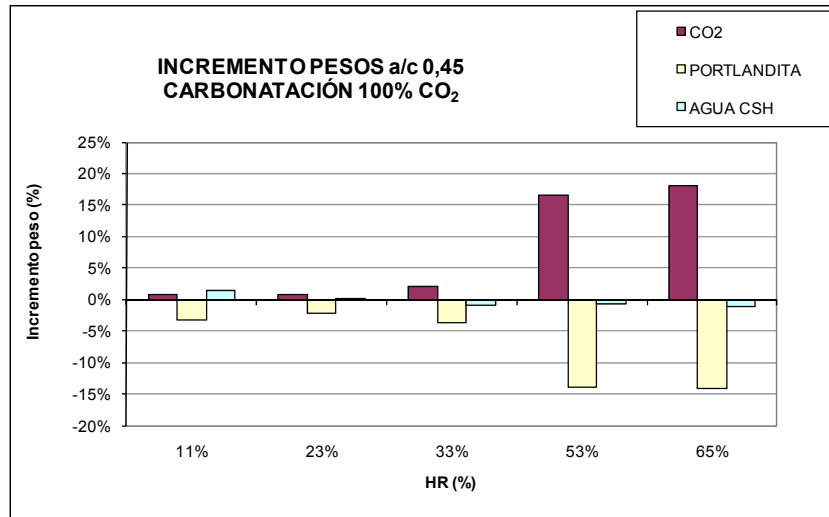


En las **Figuras 99 y 100** están representados los incrementos de peso del  $\text{CO}_2$ , la portlandita y el agua de gel C-S-H de las probetas de a/c 0,45 y 0,5, respectivamente, después de la carbonatación, expresados por gramo de cemento a  $950^\circ\text{C}$ . Las ganancias de  $\text{CO}_2$  de ambas relaciones a/c se comportan de manera similar a las ganancias totales de peso de las probetas en función de la humedad relativa. Es decir, para HR de 11 a 33% las ganancias son muy pequeñas y prácticamente iguales y, a partir de 53%, las ganancias son mayores, aumentando con la HR en las de a/c 0,45 y disminuyendo en las de 0,5.

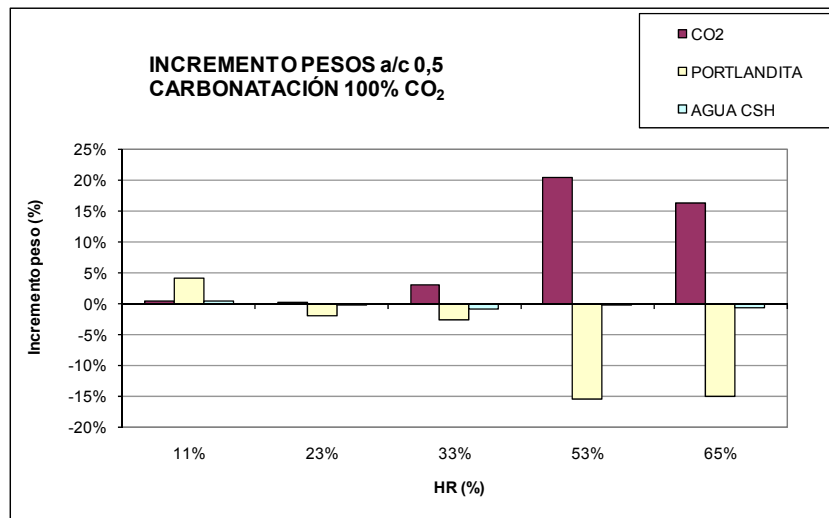
Prácticamente todas las probetas disminuyen la cantidad de portlandita durante la carbonatación, solo en la probeta de a/c 0,5 carbonatada al 11% de HR la cantidad de portlandita aumenta ligeramente, igual que ocurría en las carbonataciones al 0,5% de  $\text{CO}_2$  (**Figura 90**).

La evolución del agua de gel es diferente respecto a la carbonatación al 0,5% de  $\text{CO}_2$ , donde en todos los casos se ganaba agua de gel después de la carbonatación. En la carbonatación al 100% de  $\text{CO}_2$  sólo las probetas del 11% HR ganan agua de gel, en las demás o se mantiene prácticamente constante o disminuye ligeramente.

**Figura 99. Incrementos de peso de  $\text{CO}_2$ , portlandita y agua de gel en probetas de a/c 0,45.**

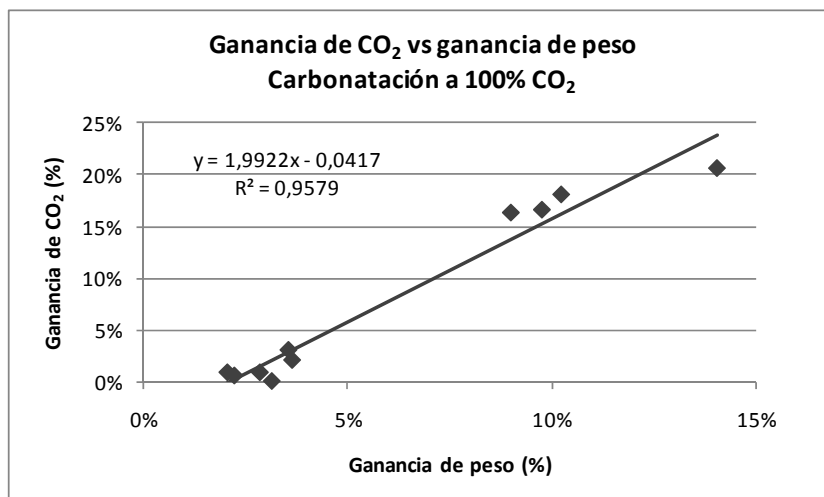


**Figura 100. Incrementos de peso de  $\text{CO}_2$ , portlandita y agua de gel en probetas de a/c 0,5.**



Los incrementos de  $\text{CO}_2$  de las probetas carbonatadas a 53 y 65% HR son muy superiores a los correspondientes a la carbonatación de la portlandita, lo cual, como ya se ha dicho para la carbonatación al 0,5% de  $\text{CO}_2$ , podría, de nuevo, indicar que otras fases, como el gel C-S-H, los anhidros y las fases minoritarias AFm y Aft, también se carbonatan, incluso cuando queda portlandita disponible.

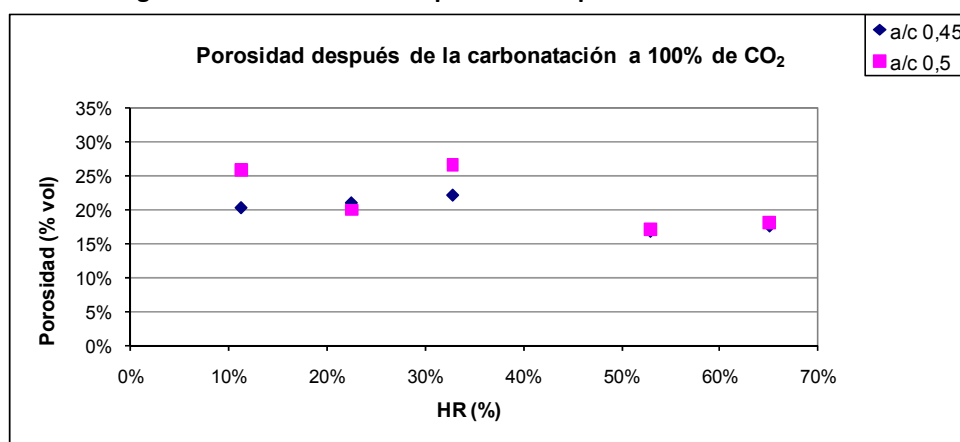
Igual que ocurría en la carbonatación al 0,5% de  $\text{CO}_2$  (Figura 91), las ganancias de peso y los incrementos de  $\text{CO}_2$  producidos por la carbonatación al 100% de  $\text{CO}_2$  en probetas de a/c 0,45 y 0,5 se relacionan linealmente, siendo la pendiente de esta recta y el valor absoluto del término independiente ligeramente superiores a los correspondientes a la carbonatación al 0,5% de  $\text{CO}_2$ . En la Figura 101 se representan los valores y los ajustes.

Figura 101. Ganancia de CO<sub>2</sub> vs ganancia de peso carbonatación a 100% de CO<sub>2</sub>.

#### 4.2.2.4. Porosimetría

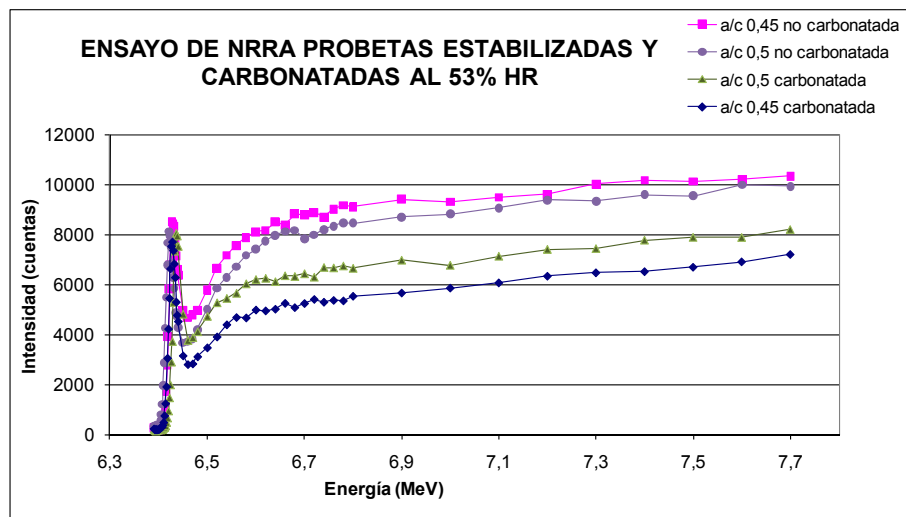
Las porosidades tomadas como referencia son las mismas que las del ensayo de carbonatación al 0,5% CO<sub>2</sub>, alrededor del 25% (Figura 92). Después de la carbonatación (Figura 102) la mayoría de las probetas disminuyen su porosidad. Las probetas que presentan menor porosidad después de la carbonatación son las más carbonatadas, es decir, las de 53 y 65% de HR, no presentando apenas diferencias entre las dos relaciones a/c.

Figura 102. Porosidad de las probetas después de la carbonatación.



#### 4.2.2.5. Nuclear Resonant Reaction Analysis

En la Figura 103 están representados los resultados obtenidos del ensayo de NRRR realizado a probetas estabilizadas al 53% de HR, carbonatadas al 100% de CO<sub>2</sub> 24 horas y no carbonatadas. La intensidad está relacionada con la cantidad de hidrógeno contenido en la muestra, es decir, el agua combinada, y la energía con la profundidad a la que se mide. Puesto que las probetas se secan a vacío antes de realizar el ensayo, no hay agua evaporable en las mismas.

**Figura 103. Resultados ensayo NRRA probetas estabilizadas y carbonatadas al 53% HR.**

El pico inicial, entre 6,4 y 6,5 MeV corresponde al máximo de la reacción nuclear resonante antes de penetrar en el material. Una vez superado el pico, se va penetrando en la muestra aumentando la energía. Como se aprecia en la **Figura 103**, al ir aumentando la profundidad, las cantidades de hidrógeno y, por tanto, de agua combinada se van haciendo mayores. Esta evolución de las cantidades de agua combinada con la profundidad pone de manifiesto la mayor carbonatación de las zonas más externas, en las cuales se libera más agua de las fases hidratadas debido a la reacción de carbonatación.

Como puede observarse, las probetas carbonatadas tienen, en todas las energías/profundidades consideradas, menos agua ligada que las no carbonatadas, lo que indica que, como resultado de la carbonatación, se ha perdido agua de las fases hidratadas.

La probeta de a/c 0,45 no carbonatada tiene más agua ligada que la de a/c 0,5. Esto podría interpretarse como que la probeta de a/c 0,5 ha perdido más agua en el secado, por lo que ha combinado menos agua para formar portlandita y gel C-S-H. En las medidas de pérdidas de peso (**Figura 94**) efectivamente se comprobó que la probeta de a/c 0,5 pierde porcentualmente más agua en el secado que la de 0,45, y también a partir de los ensayos de TGA se comprueba que la probeta de a/c 0,45 no carbonatada tiene más agua ligada que la de 0,5, aunque las diferencias son relativamente pequeñas. A pesar de estas comprobaciones hay que tener en cuenta que para los ensayos de TGA y de medida de peso se utilizan probetas enteras, mientras que el ensayo de NRRA se realiza sobre la superficie de la muestra.

Una vez carbonatadas las probetas, su comportamiento es el contrario. La probeta de mayor a/c es la que más agua ligada tiene, es decir, la que menos agua pierde en la carbonatación. También este resultado se comprueba con los resultados obtenidos de TGA.

#### 4.2.3. CARBONATACIÓN DE PASTAS A 100% CO<sub>2</sub> 8-12 HORAS

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de carbonatación al 100% de CO<sub>2</sub> en cinco HR diferentes, 33, 53, 65, 75 y 90%, durante 8-12 horas realizados en el equipo de difracción de neutrones D1B del Instituto Laue Langevin (ILL) en Grenoble, Francia. Además de la difracción de neutrones, también se utilizaron técnicas de medida de peso, profundidad del frente de cambio de pH, TGA, MIP y XRD para caracterizar las muestras.

#### 4.2.3.1. Difracción de neutrones

Los resultados del ensayo de difracción de neutrones se dividen en varios apartados, en primer lugar se presentan los difractogramas obtenidos en cada uno de los ensayos, a continuación se presentan los datos calculados mediante el programa Fullprof [132] de proporciones de fases cristalinas, después se representan y ajustan los datos de la evolución temporal de las fases cristalinas a lo largo de las carbonataciones y, por último, se muestran los cálculos realizados mediante el programa Fullprof para estimar los tamaños de los cristales.

##### 4.2.3.1.1. Difractogramas

En las **Figuras 104-108** se encuentran los difractogramas medidos a lo largo de los 5 ensayos de carbonatación. En el eje 'x' se representa el ángulo de difracción  $2\theta$ , en el eje 'y' la intensidad, y en el eje 'z' el tiempo.

Como ya se ha indicado en el procedimiento experimental, las carbonataciones a HR de 33, 53 y 65% se midieron con neutrones de longitud de onda  $\lambda$  1,28 Å y las de 75 y 90% con neutrones de  $\lambda$  2,53 Å. Dado que los ángulos de difracción dependen de la longitud de onda, ley de Bragg, los ángulos  $2\theta$  a los cuales aparecen los picos de los diferentes compuestos son diferentes para cada  $\lambda$ . A su vez, el flujo de neutrones que se consigue con una longitud de onda y con otra varía, de forma que las intensidades de los difractogramas también son diferentes para cada  $\lambda$ .

En todos los difractogramas aparecen picos de difracción correspondientes a las fases portlandita y calcita. En los difractogramas obtenidos con  $\lambda$  1,28 Å, los picos principales de la portlandita se encuentran en ángulos  $2\theta$  28,5° y 41,9°. Los de calcita aparecen para ángulos de 19,5°, 24,6°, 26,2°, 32,8° y 39,0°. En los difractogramas obtenidos con  $\lambda$  2,53 Å, los picos correspondientes a la portlandita se encuentran a  $2\theta$  58,1° y 90,0°, no apareciendo éste último en el difractograma representado en las **Figuras 107 y 108** puesto que sólo llegan hasta ángulos de 85°. Los picos de calcita aparecen a 38,9°, 49,7°, 53,3°, 67,7° y 83,0°. Las demás fases cristalinas no se aprecian en los difractogramas, lo cual no quiere decir que no estén presentes en las muestras, sino que sus cantidades y su poder de dispersión son tan pequeños que los picos de difracción correspondientes son comparables al "ruido" de los difractogramas.

En la **Figura 104**, 33% de HR, no se aprecia prácticamente ninguna evolución en los picos con el tiempo. Los dos picos de la portlandita, considerablemente más grandes que los de la calcita, permanecen constantes con el tiempo. Algo parecido ocurre en la **Figura 108**, 90% de HR, donde el pico principal de portlandita permanece constante con el tiempo. En este último caso, sin embargo, sí se aprecia un ligero aumento en los picos de calcita. En las **Figuras 105-107** se aprecia muy bien la disminución de los picos de portlandita y el aumento de los de calcita.

Figura 104. Difractograma ensayo carbonatación a 33% HR.

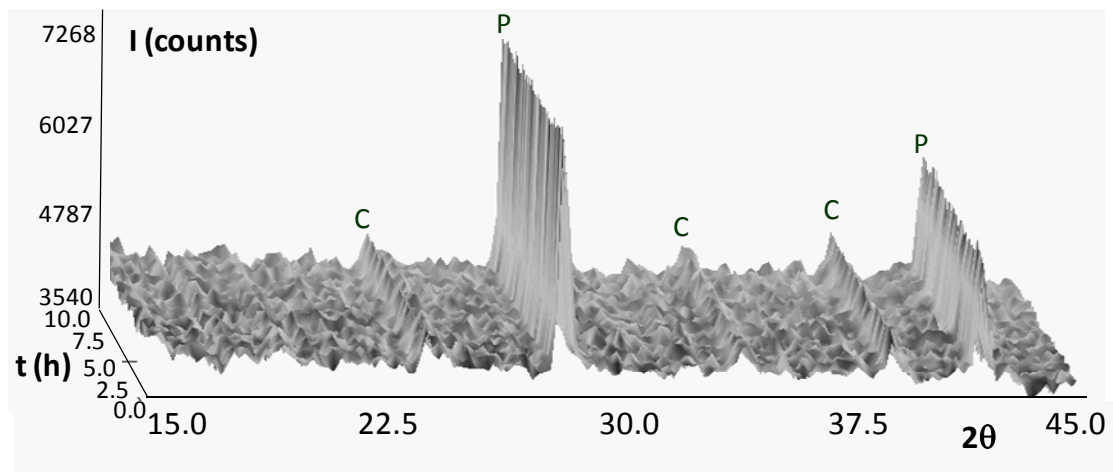


Figura 105. Difractograma ensayo carbonatación a 53% HR.

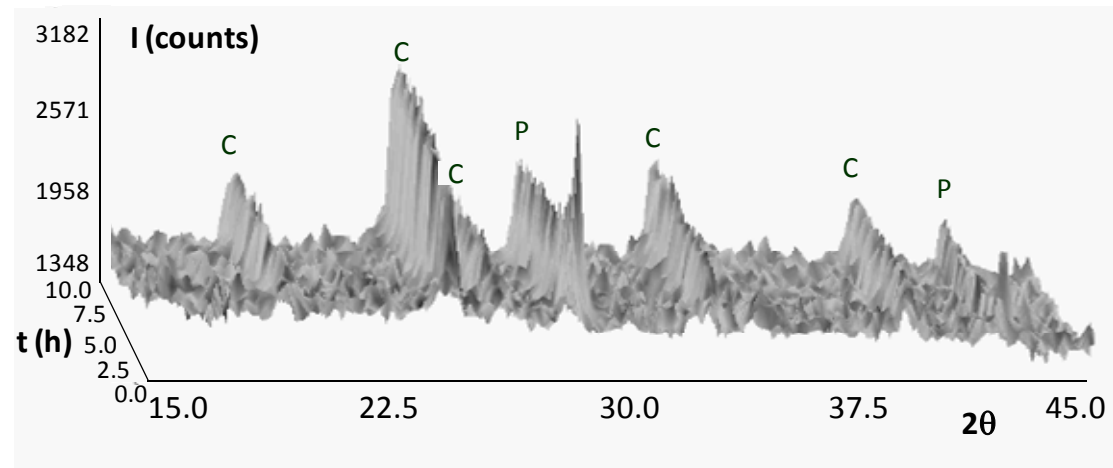


Figura 106. Difractograma ensayo carbonatación a 65% HR.

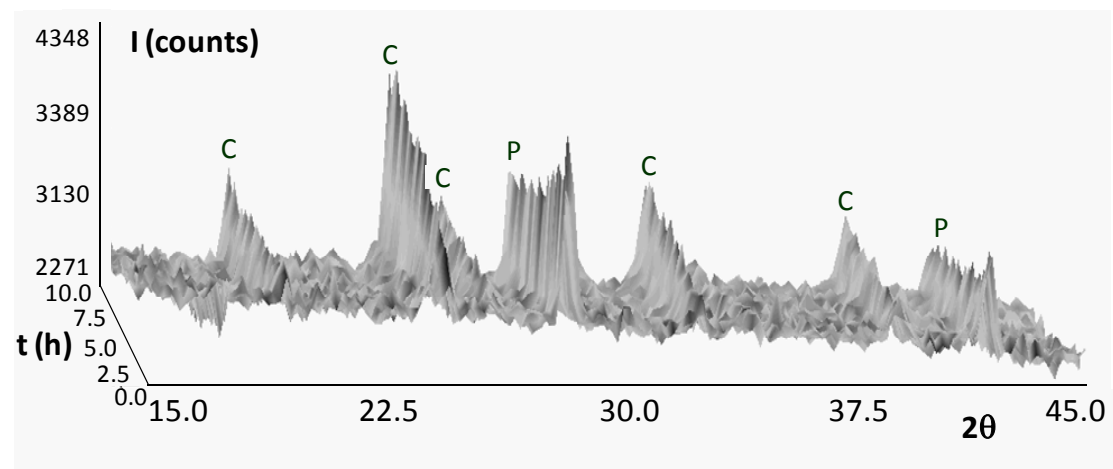


Figura 107. Difractograma ensayo carbonatación a 75% HR.

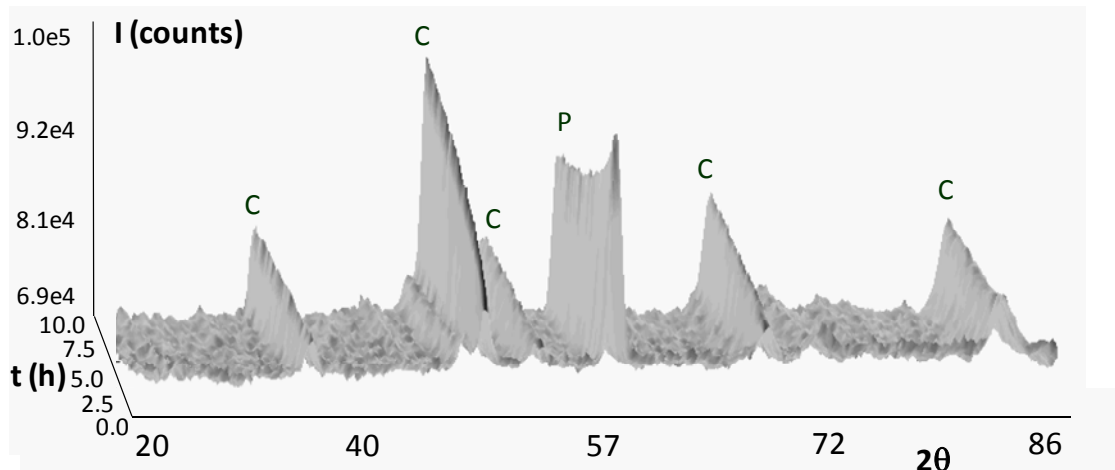
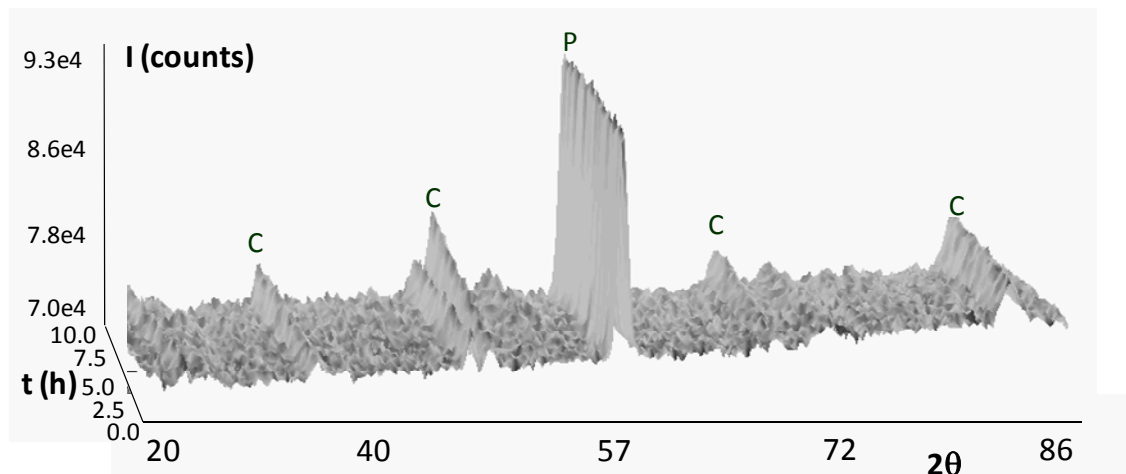


Figura 108. Difractograma ensayo carbonatación a 90% HR.



En las **Figuras 109-113** se representan los difractogramas inicial, en granate, y final, en azul, de cada uno de los cinco ensayos. Como puede observarse, los difractogramas iniciales tienen en todos los casos, excepto en la carbonatación al 33% de HR, un *background* de mayor intensidad que los finales. El hecho de que el *background* vaya disminuyendo al ir avanzando la carbonatación está relacionado con la pérdida de agua sufrida por las probetas durante el proceso ya que la intensidad del *background* es proporcional a la cantidad de hidrógeno presente en la muestra. Parece coherente que este efecto sea apenas apreciable en la carbonatación al 33% puesto que a esa humedad prácticamente no se producen cambios en las fases de la probeta, es decir, no se carbonata.

En las **Figuras 109-111** se aprecia un descenso del *background* con el ángulo de difracción, mientras que en las **Figuras 112 y 113** el *background* de los difractogramas se mantiene casi horizontal con cierta tendencia a aumentar al ir aumentando el ángulo, siendo este efecto debido a la diferente longitud de onda de los neutrones y a la diferente dispersión del hidrógeno para cada  $\lambda$ .



Figura 109. Difractogramas inicial y final ensayo carbonatación a 33% HR.

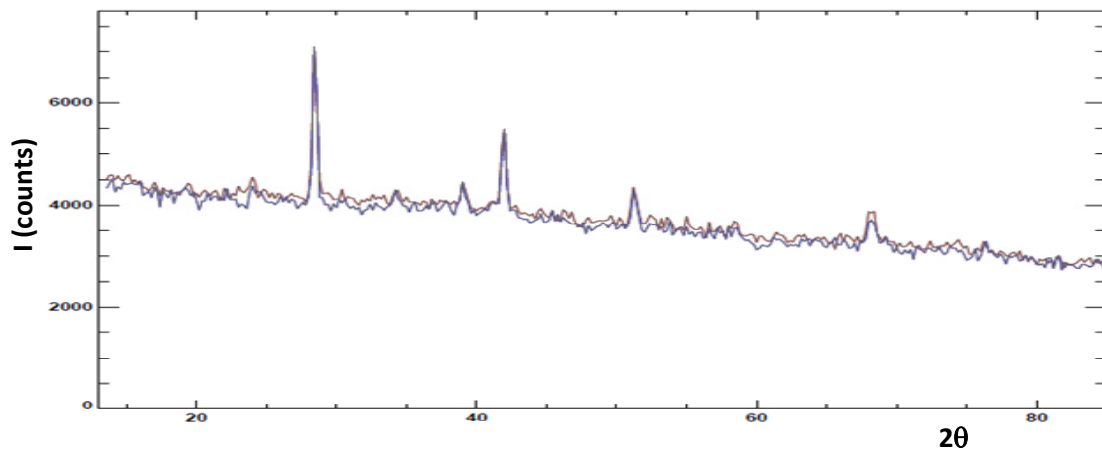


Figura 110. Difractogramas inicial y final ensayo carbonatación a 53% HR.

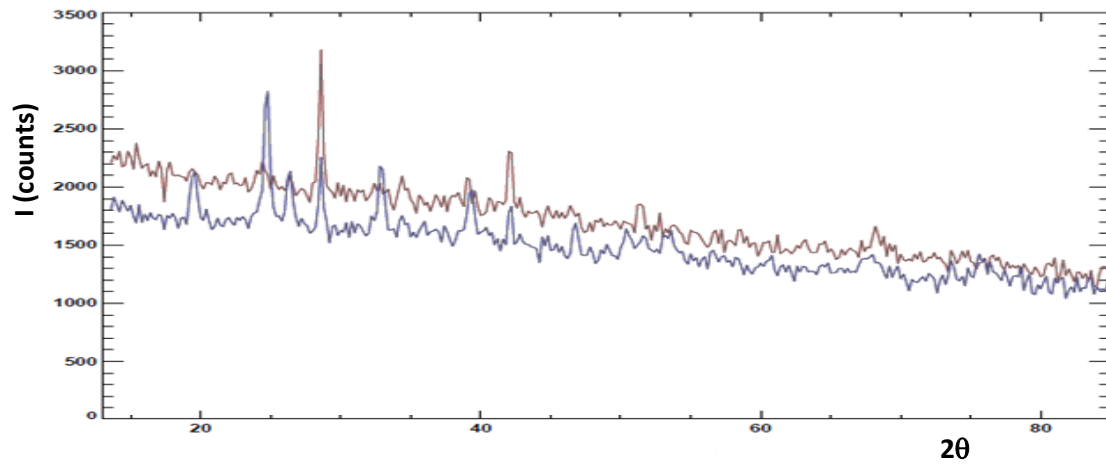


Figura 111. Difractogramas inicial y final ensayo carbonatación a 65% HR.

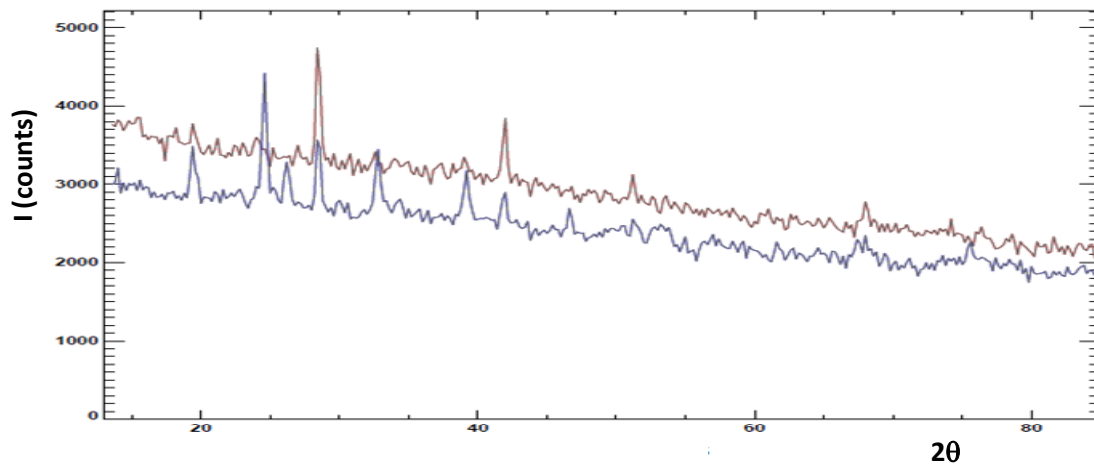


Figura 112. Difractogramas inicial y final ensayo carbonatación a 75% HR.

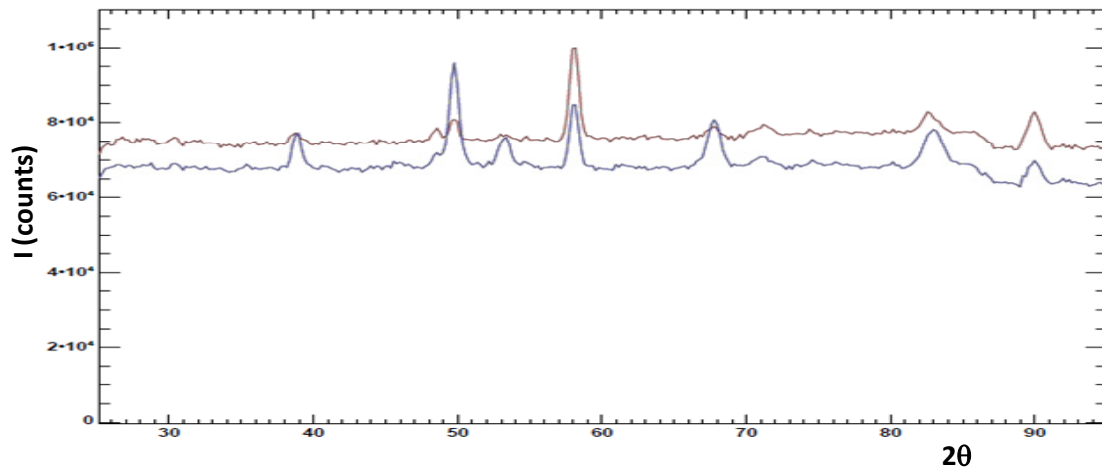
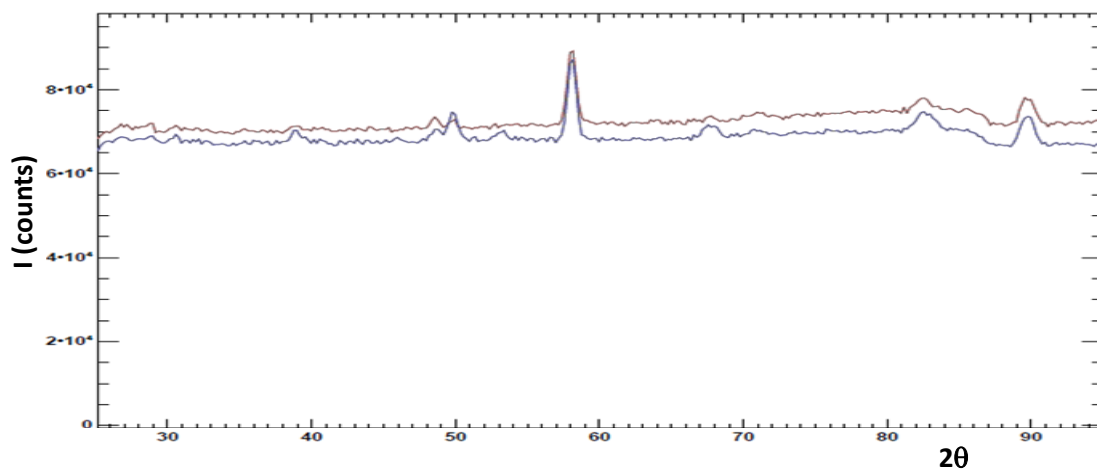


Figura 113. Difractogramas inicial y final ensayo carbonatación a 90% HR.



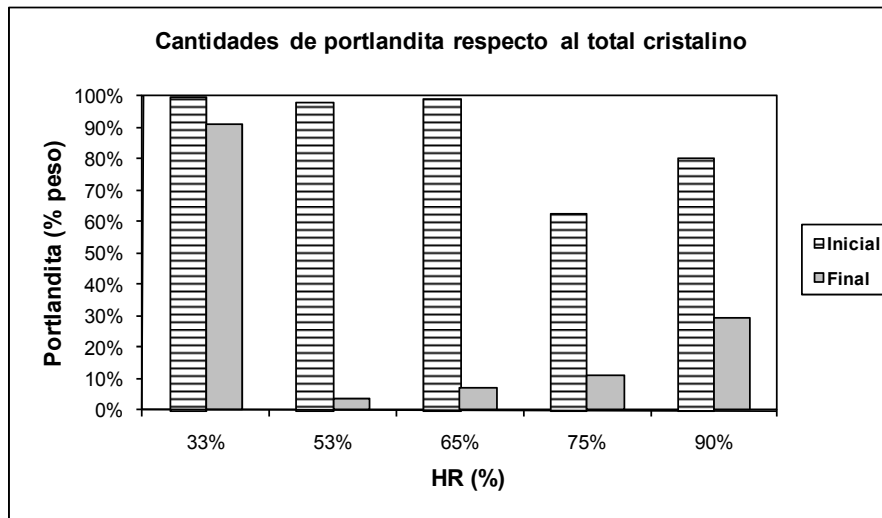
#### 4.2.3.1.2. Proporción de fases cristalinas

A partir de los datos experimentales y de las características cristalográficas de las fases cristalinas, usando el programa Fullprof y considerando sólo dos fases cristalinas, portlandita y calcita, se ha hecho un refinamiento Rietveld y se han calculado las proporciones relativas de las fases cristalinas antes y después de la carbonatación. Para ajustar los picos se ha utilizado la función Pseudo-Voigt de Thomson et al. [133].

En la **Tabla 22** se encuentran estos valores expresados en porcentajes por gramo de material cristalino. En la **Figura 114** se representan las cantidades de portlandita respecto al total cristalino de la muestra.

**Tabla 22. Cantidades de portlandita y calcita cristalina respecto al total cristalino de la muestra.**

	33% HR	53% HR	65% HR	75% HR	90% HR
Portlandita inicial (%)	100,0	98,1	99,0	62,7	80,2
Calcita cristalina inicial (%)	0,0	1,9	1,0	37,3	19,8
Portlandita final (%)	91,3	3,7	7,3	11,0	29,6
Calcita cristalina final (%)	8,7	96,3	92,7	89,0	70,4

**Figura 114. Cantidades de portlandita respecto al total cristalino de las muestras antes y después de la carbonatación.**

Las cantidades iniciales de las probetas estabilizadas a 33, 53 y 65% HR son cercanas a 100%, siendo éste el resultado esperado. Las probetas estabilizadas en 75 y 90%, sin embargo, presentan cantidades de portlandita inferiores, 63 y 80% respectivamente, pudiendo atribuirse este resultado a una ligera pre-carbonatación de los cementos o de las probetas antes del comienzo de los ensayos.

Las cantidades finales de portlandita disminuyen en las cinco humedades, siendo esta disminución prácticamente insignificante en la probeta de 33% HR y muy significativa en las demás. A partir de la HR de 53%, al ir aumentando la humedad, las disminuciones de las cantidades de portlandita se van haciendo menores.

#### 4.2.3.1.3. Evolución temporal del área de los picos principales

Las áreas de los picos principales de la portlandita y de la calcita en cada uno de los difractogramas, a lo largo de los 5 ensayos, se han calculado usando el programa Lamp. Para ello se han ajustado las curvas de los picos a funciones Pseudo-Voigt. En las **Figuras 115-119** se encuentran representados los valores obtenidos de las áreas de los picos principales en función del tiempo. En los casos donde ha sido posible, se han ajustado los datos experimentales a funciones matemáticas de exponenciales del tipo  $y = y_0 + A \cdot e^{-\frac{x}{\tau}}$ .

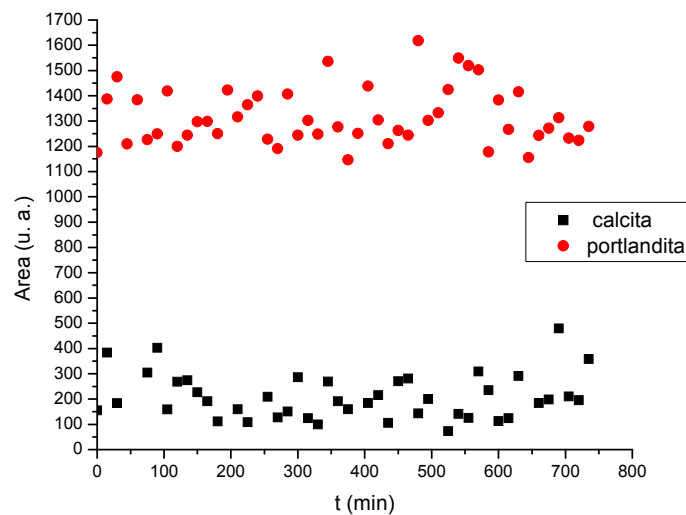
Los datos de la **Figura 115**, correspondientes al ensayo a 33% HR, presentan mayor dispersión, aunque claramente se aprecia la tendencia de ambas fases de mantener las áreas de sus picos

principales prácticamente constantes a lo largo del tiempo.

En la **Figura 119**, donde se representan los datos relativos al ensayo de 90% HR, se puede observar que los valores correspondientes al pico de la calcita aumentan ligeramente con el tiempo, prácticamente de forma lineal, mientras que los de la portlandita permanecen prácticamente constantes.

En las **Figuras 116-118** se representan los datos de los ensayos de 53, 65 y 75% de HR, así como los correspondientes ajustes de ambas fases a funciones exponenciales del tipo  $y = y_0 + A \cdot e^{-\frac{x}{\tau}}$ . Los valores de los parámetros de las funciones exponenciales a las que se han ajustado los datos se encuentran en la **Tabla 23**. Como puede apreciarse observando los valores de  $R^2$ , los datos correspondientes a la calcita se ajustan mejor que los de la portlandita. De los tres ensayos, los valores que mejor se ajustan para ambas fases son los correspondientes al ensayo de 75% HR.

**Figura 115. Evolución del área de los picos principales del ensayo a 33% HR.**



**Figura 116. Evolución del área de los picos principales del ensayo a 53% HR.**

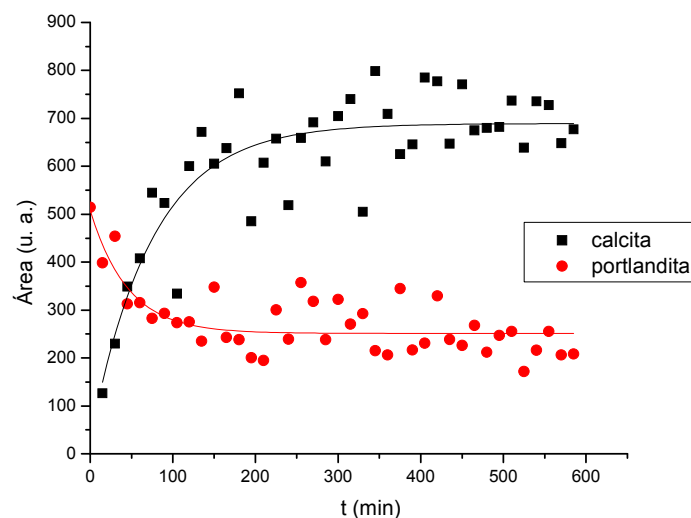


Figura 117. Evolución del área de los picos principales del ensayo a 65% HR.

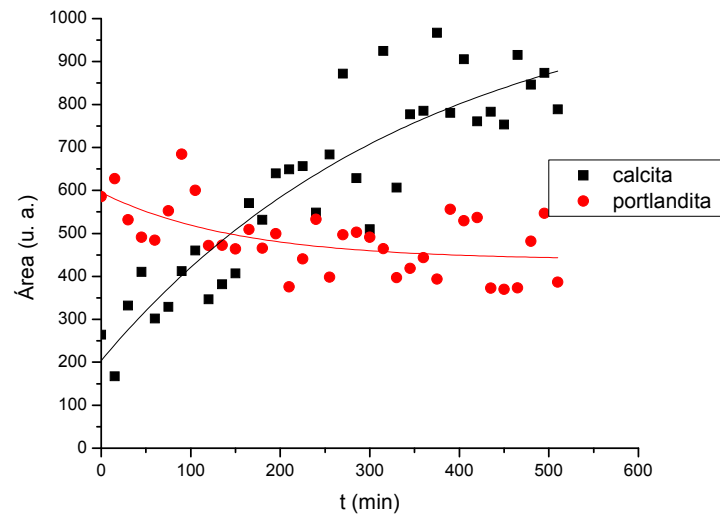


Figura 118. Evolución del área de los picos principales del ensayo a 75% HR.

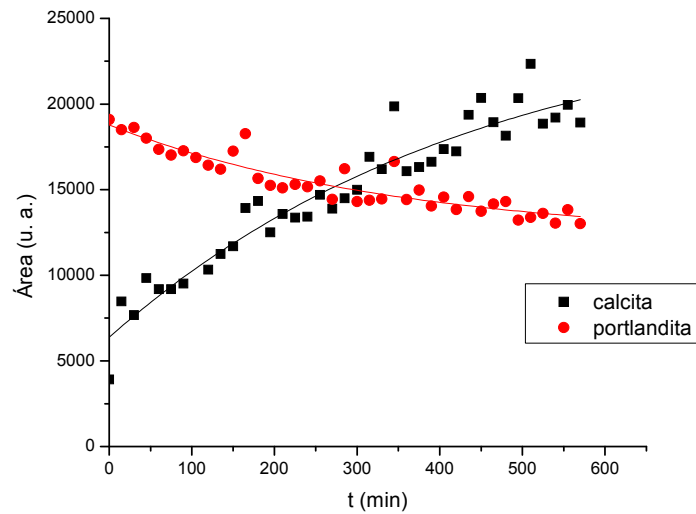
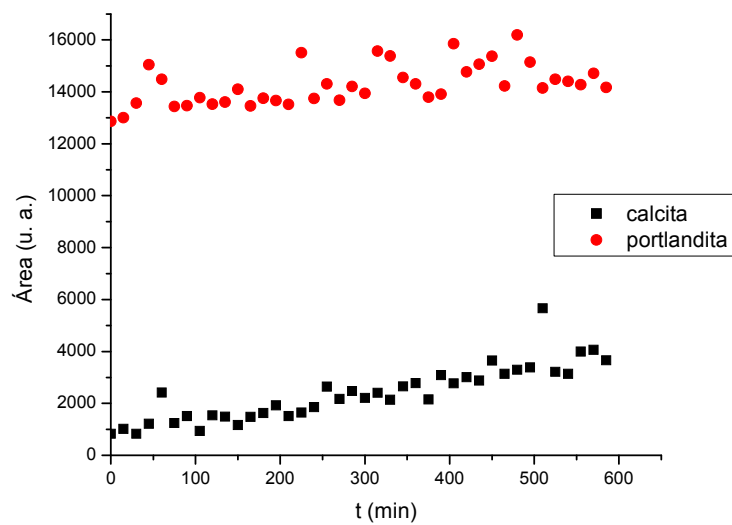


Figura 119. Evolución del área de los picos principales del ensayo a 90% HR.

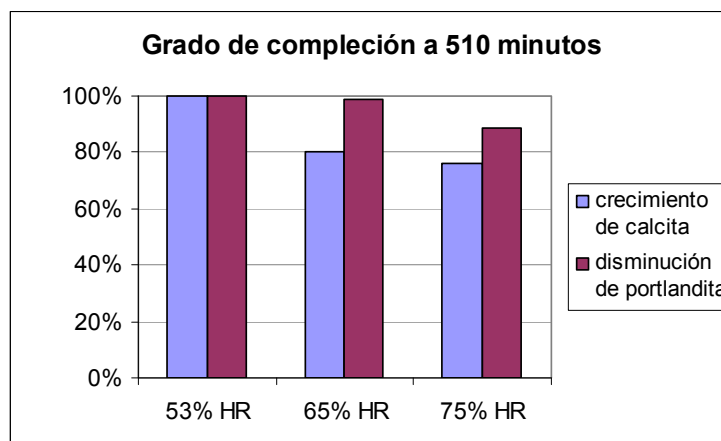


**Tabla 23. Parámetros del ajuste a funciones exponenciales  $y = y_0 + A \exp(-x/\tau)$ .**

	Calcita 53%HR	Portlandita 53%HR	Calcita 65%HR	Portlandita 65%HR	Calcita 75%HR	Portlandita 75%HR
$y_0$ (u.a.)	689,2	251,4	1089,9	438,1	25651,9	12094,5
A (u.a.)	-660,2	256,9	-885,9	157,2	-19273,7	6684,2
$\tau$ (min)	74,4	45,4	356,9	151,1	448,0	354,2
$R^2$	0,750	0,584	0,825	0,313	0,922	0,856

Dado que en cada ensayo el flujo de neutrones que llegó a la muestra y posteriormente al detector fue diferente, debido a la disposición espacial y a los monocromadores utilizados para cada longitud de onda, los valores obtenidos de los parámetros de estas tres muestras no son directamente comparables. Sí lo es, sin embargo, la relación entre los coeficientes correspondientes a una fase y a otra. Considerando en primer lugar la constante de tiempo  $\tau$ , que está relacionada con la velocidad del proceso, de crecimiento en el caso de la calcita o de decrecimiento en el de la portlandita, observamos que en los tres casos es mayor en la calcita que en la portlandita. Esto quiere decir que en las tres carbonataciones la calcita tarda más en alcanzar su valor máximo que el que tarda la portlandita en alcanzar su valor mínimo. Por otro lado, la diferencia entre el valor inicial y el valor máximo en la calcita o mínimo en la portlandita, es decir, el valor absoluto de la amplitud A, es mayor en la calcita de las 3 probetas que en la portlandita. Esto quiere decir que en un mismo tiempo se produce mayor cantidad de calcita que la que se pierde de portlandita.

Además de estas relaciones es posible comparar las tres carbonataciones relacionando los valores máximos y mínimos de ambas fases, es decir,  $y_0$ , con los valores alcanzados al final de los ensayos. En las gráficas se puede apreciar que a 53% se alcanzan valores mucho más cercanos a los máximos y mínimos que en el caso de 65 y 75%, tanto para la calcita como para la portlandita. Cuantitativamente esto puede calcularse dividiendo los valores de  $y_0$  entre los valores alcanzados a 510 minutos en el caso de la calcita, y al contrario para la portlandita. Los valores obtenidos de estos cálculos, es decir, el grado de compleción a un tiempo dado de 510 minutos, se encuentran en la **Figura 120**.

**Figura 120. Grado de compleción del crecimiento de calcita y disminución de portlandita.**

En el caso de la probeta carbonatada a 53% de HR se alcanza el valor máximo de calcita y el mínimo de portlandita. A continuación, en la probeta carbonatada a 65% de HR prácticamente se ha alcanzado al valor mínimo de la portlandita mientras que en la calcita sólo se ha llegado al 80% del valor máximo. La probeta carbonatada a 75% de HR es la que alcanza un menor grado de compleción en ambas fases.

#### 4.2.3.1.4. Tamaño de los cristales

Los tamaños de grano de ambas fases en algunos de los estados iniciales y finales a partir de los refinamientos Rietveld de los difractogramas, se han calculado usando el programa Fullprof. Para ello se consideran los picos de difracción como funciones Pseudo-Voigt y se separan los parámetros de resolución del instrumento que condicionan la forma de los picos, 'u', 'v' y 'w', de los de la propia muestra, 'x' e 'y'. Usando la fórmula dada por [134], que relaciona el parámetro 'y' con el tamaño aparente de los cristales, se puede hacer una estimación del tamaño de grano medio de las fases cristalinas. Cuanto menor sea 'y', mayor será el tamaño de los cristales, y más finos serán los picos de difracción correspondientes.

En la **Tabla 24** se encuentran los tamaños de grano calculados en Angstrom (Å) para HR de 53, 75 y 90%. En los estados iniciales sólo se puede calcular el tamaño de grano de la portlandita, el cual aumenta a medida que aumenta la HR. El tamaño de la calcita no se puede calcular, probablemente debido a que la poca cantidad presente en la muestra es insuficiente para realizar los cálculos. En el estado final los tamaños de los cristales de portlandita son mayores que en el inicial, es decir, en estas tres humedades relativas los cristales crecen, haciéndolo de forma mucho más significativa a 53 que a 75 y 90% de HR. En cuanto al tamaño final de los cristales de calcita, éste es considerablemente menor que el de la portlandita en todas las HR, siendo la diferencia entre uno y otro más significativa también para las probetas del 53% de HR, que son las que presentan menor tamaño de los cristales de calcita.

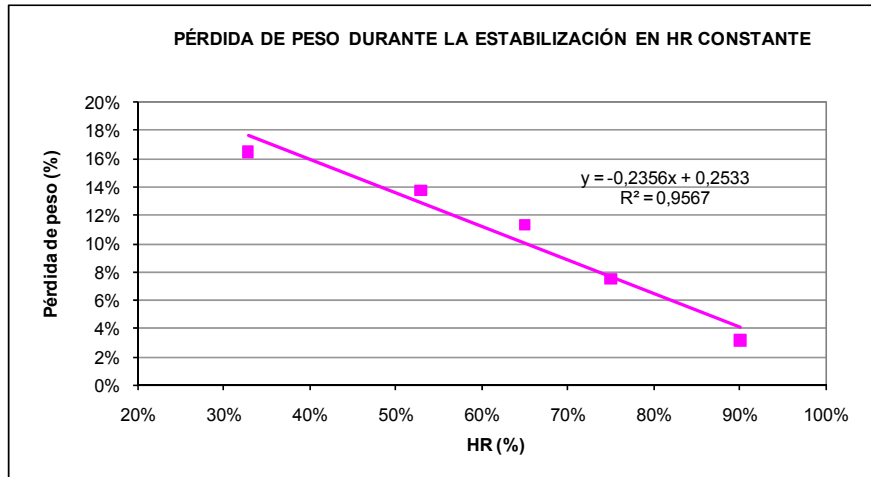
**Tabla 24. Tamaños de grano (Å).**

	Calcita 53%HR	Portlandita 53%HR	Calcita 75%HR	Portlandita 75%HR	Calcita 90%HR	Portlandita 90%HR
Inicial	-	1620	-	4252	-	6302
Final	400	7724	3022	7045	2018	10282

#### 4.2.3.2. Pesos

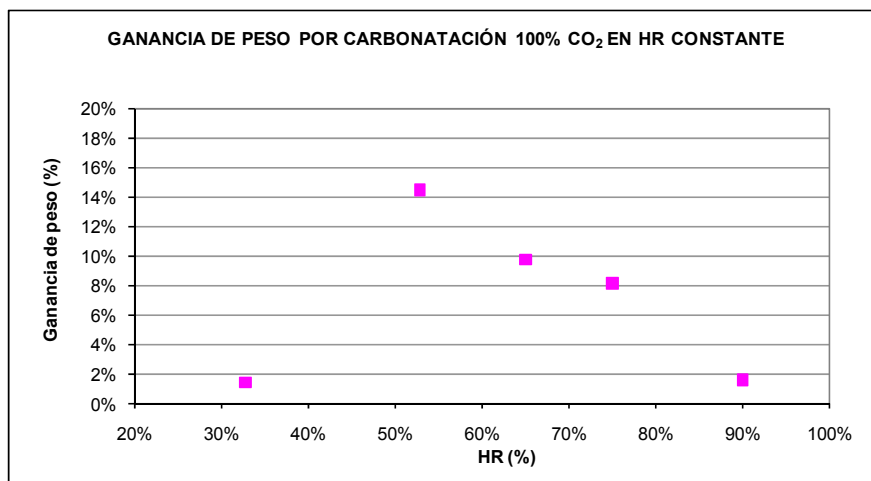
En la **Figura 121** están representadas las pérdidas de peso sufridas por las probetas debidas a la estabilización durante 90 días en HR constantes antes de la carbonatación, así como los ajustes lineales de los datos en función de la humedad relativa. Al disminuir la humedad relativa, la pérdida de peso de las probetas aumenta. Como puede observarse al comparar esta figura con la **Figura 94** la pérdida de peso para HR de 33, 53 y 65% es mucho más pronunciada en las probetas fabricadas con agua deuterada y relación a/c 0,5 que en las de agua normal, tanto con relación a/c 0,45 como con 0,5. Además del posible efecto del agua deuterada, es importante tener en cuenta que estas probetas estuvieron estabilizando 40 días más que las de agua normal hasta la realización del ensayo de carbonatación en el equipo de difracción del ILL en Francia.

Figura 121. Pérdida de peso en la estabilización en HR constante.



En cuanto al incremento de peso por carbonatación, como puede observarse en la **Figura 122**, las probetas carbonatadas al 53% de HR son las que más aumentan su peso hasta valores superiores al 14% respecto al peso inicial. También en este caso, comparando con la **Figura 95**, se aprecia un mayor incremento de peso en las probetas fabricadas con agua deuterada, a pesar de que los tiempos de carbonatación fueron inferiores a los utilizados para las probetas de agua normal.

Figura 122. Ganancia de peso por carbonatación.



Hay que señalar que los tiempos de carbonatación de los cinco ensayos no fueron exactamente iguales por lo que estos cinco valores no son directamente comparables. Las tres probetas carbonatadas durante el mismo número de horas, diez, fueron las estabilizadas a 53, 75 y 90%. En estas tres probetas se ve un descenso claro del incremento de peso por carbonatación al aumentar la HR. La probeta estabilizada al 65% HR se carbonató durante 8,5 horas, presumiblemente el valor que alcanzaría al cabo de 10 horas sería ligeramente mayor que el representado en la gráfica, dando a la curva 'Incremento de peso – HR' una forma más parabólica. La probeta carbonatada al 33%, al igual que la carbonatada al 90%, no alcanzó el 2% de incremento de peso al cabo de 12 horas.



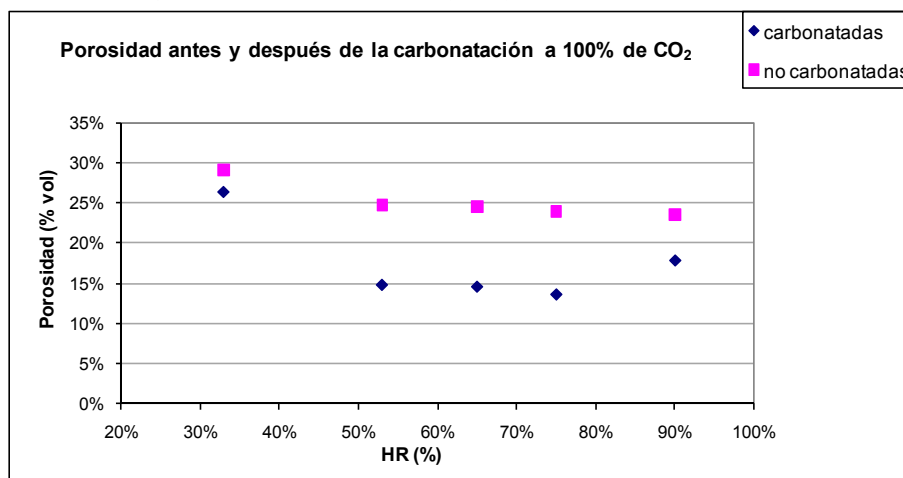
#### 4.2.3.3. Porosidad

En la **Figura 123** se representan las porosidades de las probetas antes y después de ser carbonatadas en función de las HR en las que se estabilizaron y carbonataron. Lo primero que puede observarse en la figura es que en todos los casos la porosidad disminuye después del proceso de carbonatación. La porosidad inicial, antes de carbonatar, disminuye a medida que aumenta la HR de estabilización, siendo esta disminución mucho más pronunciada de 33% al 53% HR que de 53% en adelante. Las probetas estabilizadas en HR mayores de 30% presentan valores de porosidad en volumen alrededor del 25%. La porosidad final, después de la carbonatación, de las probetas estabilizadas a 53, 65 y 75%, es muy similar, alrededor del 15% en volumen, lo que supone una disminución de un 40% aproximadamente. La probeta carbonatada al 33% de HR es la que menos reduce su porosidad, no llegando al 10% de disminución.

Relacionando estos valores con los obtenidos de las medidas de peso, se puede apreciar una tendencia parecida, siendo las probetas que más peso ganan aquellas que más reducen su porosidad.

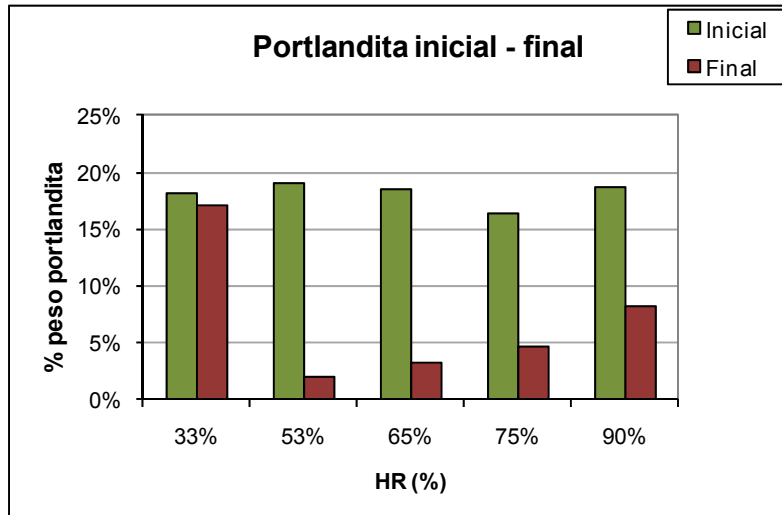
Los valores de porosidad de las probetas estabilizadas durante 50 días y carbonatadas 24 horas al 100% de CO<sub>2</sub> (**Figuras 92 y 102**) se encuentran en los mismos rangos, 25-30% antes de carbonatar y 15-20% después de carbonatar, siendo el comportamiento de las probetas estabilizadas 90 días y carbonatadas durante 8-12 horas más regular.

**Figura 123. Porosidad antes y después de la carbonatación.**

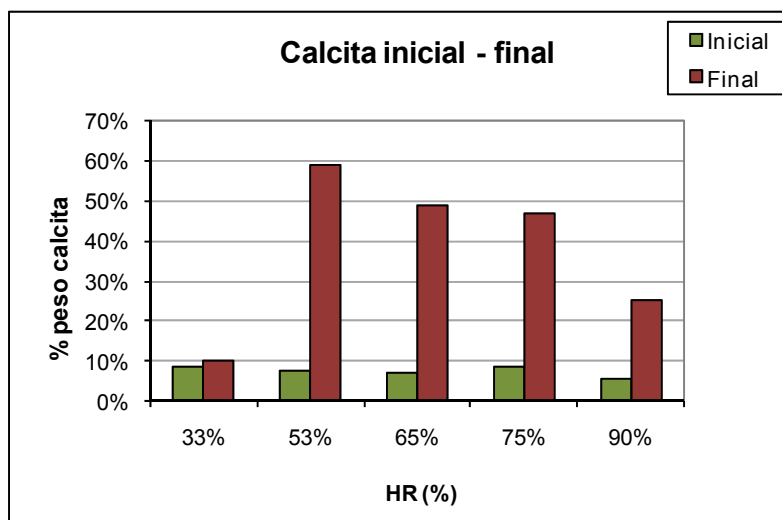


#### 4.2.3.4. Termogravimetría

En la **Figura 124** se representan los porcentajes iniciales y finales de portlandita, en ambos casos expresados por gramos de cemento a 950°C, para cada una de las HR estudiadas. Las cantidades de portlandita iniciales de las cinco probetas son muy similares, entre 16 y 19%. En cuanto a las cantidades finales, como puede observarse en la gráfica, en ninguna probeta se consume por completo la portlandita. En la muestra carbonatada a 33% HR disminuye ligeramente la cantidad de portlandita. El resto de las probetas, carbonatadas entre 53 y 90%, disminuyen también la cantidad de portlandita, siendo esta disminución mayor a medida que disminuye la HR.

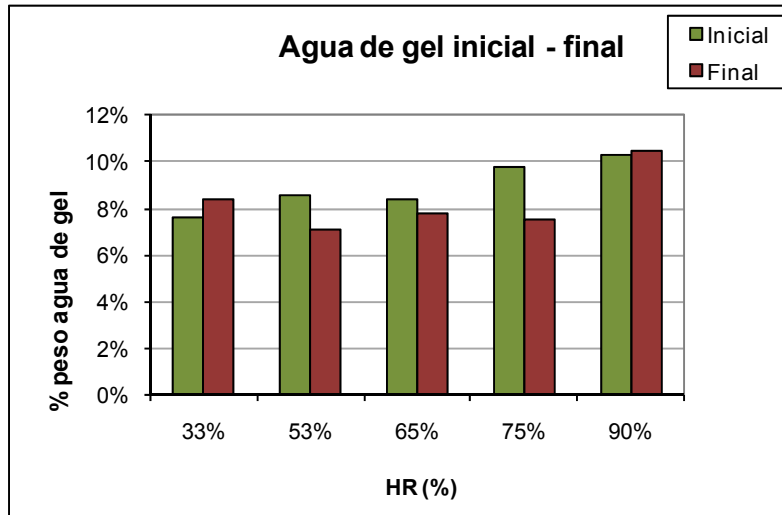
**Figura 124. Cantidades iniciales y finales de portlandita.**

En la **Figura 125** se representan las cantidades iniciales y finales de  $\text{CaCO}_3$  para cada una de las HR estudiadas. Como puede observarse las cantidades iniciales son muy similares en las cinco muestras, alrededor del 5%, mientras que las cantidades finales varían considerablemente en función de la humedad. La probeta carbonatada al 33% de HR prácticamente no aumenta su cantidad de carbonato cálcico. La probeta carbonatada a 53% de HR es la que mayor ganancia de  $\text{CaCO}_3$  experimenta, cercana al 60%, disminuyendo a partir de ahí la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  ganada al ir aumentando la HR. Es decir, el incremento de calcita y el consumo de portlandita presentan el mismo comportamiento respecto de la humedad relativa.

**Figura 125. Cantidades iniciales y finales de calcita.**

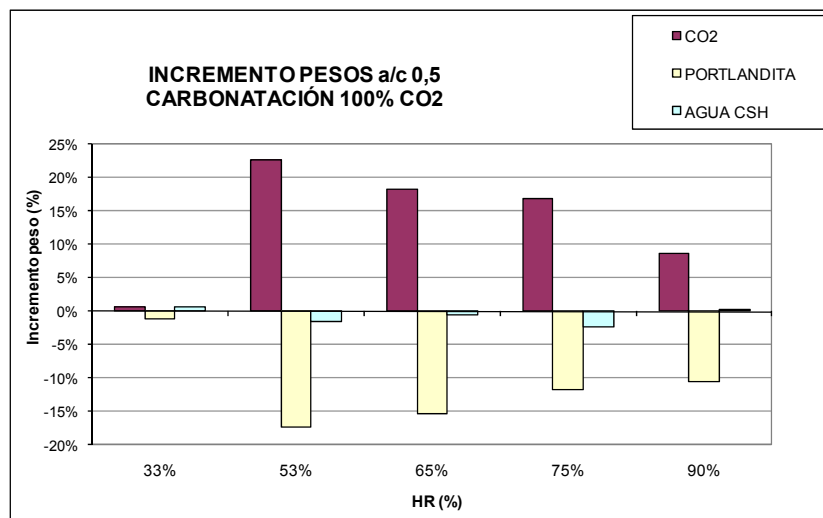
En la **Figura 126** se representan las cantidades iniciales y finales de agua de gel C-S-H, calculadas a partir de la pérdida de peso desde 110°C hasta el comienzo de la descomposición de la portlandita, en función de la HR. Las cantidades iniciales aumentan ligeramente con la HR. En cuanto a las cantidades finales, sólo la probeta carbonatada a 33% de HR aumenta su cantidad de agua de gel. La probeta carbonatada a 90% HR prácticamente no experimenta cambios. Las demás, carbonatadas a HR intermedias, experimentan pérdidas de agua de gel similares.

Figura 126. Cantidades iniciales y finales de agua de gel C-S-H.



En la gráfica de la **Figura 127** están representados los incrementos de peso del  $\text{CO}_2$ , la portlandita y el agua de gel C-S-H, expresados por gramo de cemento a  $950^\circ\text{C}$ , en función de la HR.

Como ya se ha visto también en las gráficas anteriores, **Figuras 124-126**, la probeta estabilizada y carbonatada a 33% prácticamente no experimenta cambios de peso. En las demás probetas se aprecia una clara tendencia de disminución del incremento de peso de  $\text{CO}_2$  a medida que aumenta la HR. En los cuatro casos las cantidades de portlandita disminuyen, siendo esta disminución menor a medida que aumenta la HR. El agua del C-S-H apenas varía, disminuyendo ligeramente en las probetas carbonatadas a 53 y 75%.

Figura 127. Incrementos peso  $\text{CO}_2$ , portlandita y agua de C-S-H.

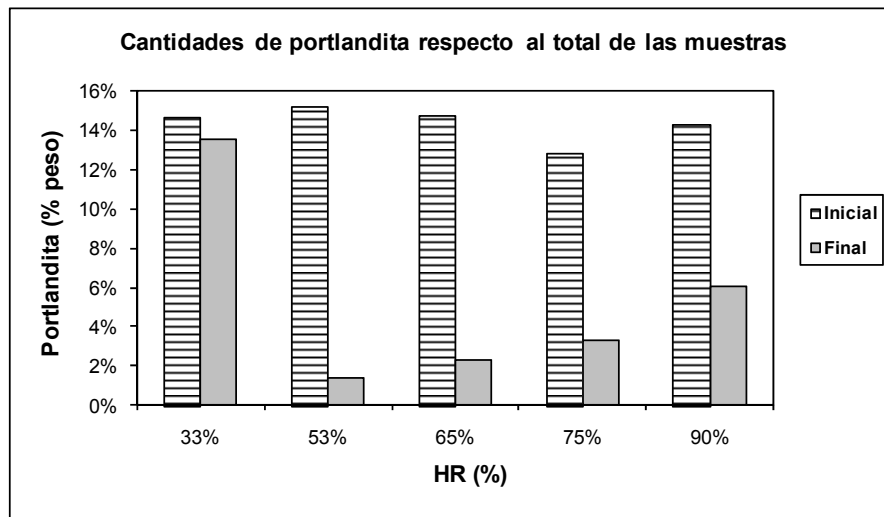
Comparando estos resultados con los obtenidos en las carbonataciones también al 100% de  $\text{CO}_2$  durante 24 horas en HR de 33, 53 y 65% la tendencia es muy similar, siendo tanto los aumentos de  $\text{CO}_2$  como las disminuciones de portlandita ligeramente superiores en las probetas de agua deuterada que, como ya se ha indicado, estuvieron estabilizándose durante 90 días, 40 más que las de agua normal.

Para poder comparar y relacionar los resultados obtenidos de TGA con los de la difracción de neutrones, en la **Tabla 25** se encuentran las cantidades de portlandita y calcita por gramos de muestra totales en función de la HR. En la **Figura 128** se encuentran representadas las cantidades de portlandita respecto al peso total de la muestra para las mismas HR.

**Tabla 25. Cantidades de portlandita y calcita respecto al total de la muestra.**

	33% HR	53% HR	65% HR	75% HR	90% HR
Portlandita inicial (%)	14,6	15,2	14,7	12,7	14,2
Calcita inicial (%)	6,7	5,8	5,6	6,7	4,4
Portlandita final (%)	13,5	1,4	2,3	3,3	6,0
Calcita final (%)	7,9	41,2	34,7	33,5	18,5

**Figura 128. Cantidades de portlandita respecto al total de las muestras antes y después de la carbonatación.**



Comparando las **Tablas 22 y 25** y las **Figuras 114 y 128** se observa coherencia entre los valores de portlandita obtenidos respecto de la parte cristalina y respecto del total de la muestra. Antes de la carbonatación las cantidades de portlandita respecto al peso total de las probetas estabilizadas en HR de 33, 53 y 65% son muy similares. Las probetas acondicionadas en HR de 75 y 90% presentan cantidades ligeramente inferiores, siendo esta diferencia más marcada en la probeta de 75%. Este efecto, como ya se ha dicho antes, podría ser debido a una ligera pre-carbonatación antes del ensayo. Después de la carbonatación la probeta de 33% HR prácticamente no varía su cantidad de portlandita, mientras que en las demás probetas sí disminuye, siendo esta disminución menor a medida que aumenta la HR. Las cantidades de portlandita respecto a la parte cristalina son proporcionales a las cantidades de esta fase respecto al total.

#### 4.2.3.5. Cálculo de las cantidades de material amorfo en las muestras

A partir de las cantidades de portlandita respecto al total de la muestra (obtenidas por TGA) y respecto a la parte cristalina de la muestra (obtenidas por difracción de neutrones) se pueden

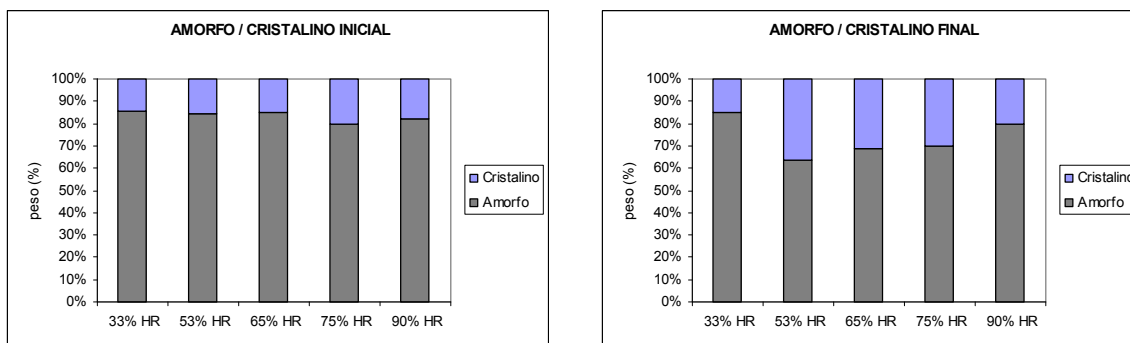
calcular las proporciones de material cristalino y amorfo en cada muestra. Estos cálculos se pueden realizar a partir de los datos de la portlandita puesto que se trata de una fase totalmente cristalina. Con la calcita no es posible realizar estos cálculos ya que una parte de la fase es amorfa y otra cristalina y no se conocen las proporciones entre ambas partes.

A partir de los porcentajes de fase amorfa obtenidos usando la portlandita se pueden determinar las cantidades de calcita amorfa y cristalina presentes en las muestras.

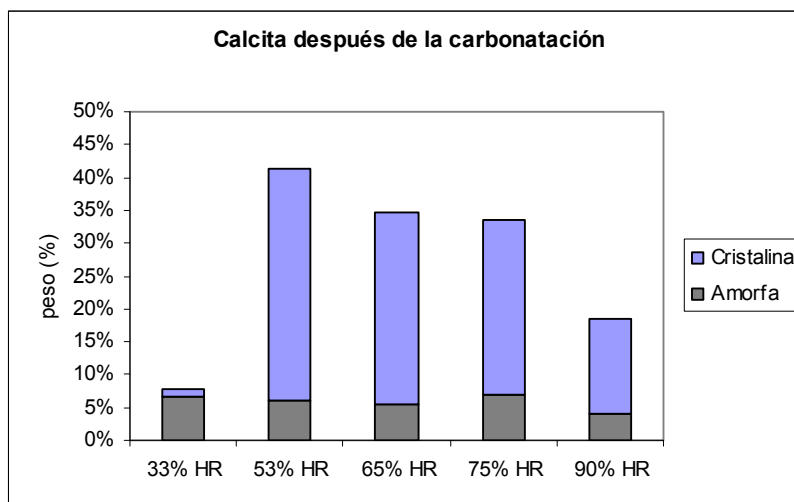
En la **Figura 129** se representan las proporciones de material amorfo y cristalino antes y después de la carbonatación en cada muestra. Inicialmente el mayor porcentaje de fases cristalinas lo presenta la muestra carbonatada a 75%, donde la calcita formada en la pre-carbonatación contribuye a la fase cristalina, representando ésta el 20% de total. A continuación, la probeta carbonatada al 90% presenta un 18% de fase cristalina, también debido en parte a la calcita cristalina presente en la muestra antes del ensayo. En las demás probetas las proporciones son muy similares. Además, dado que inicialmente la única fase presente detectada fue la portlandita, los porcentajes de portlandita obtenidos mediante el ensayo de TG coinciden con los porcentajes de fase cristalina calculados, alrededor del 15%.

En el estado final, después del ensayo de carbonatación, la probeta con mayor porcentaje de cristalinidad es la probeta más carbonatada, es decir, la correspondiente a 53% de HR, con más del 35% de material cristalino. A continuación las probetas de 65 y 75% de HR presentan ambas porcentajes de cristalinidad del 30%. La probeta carbonatada a 90% de HR no llega al 20 % de cristalinidad. Y, por último, la probeta menos carbonatada, la de 33% de HR, presenta un porcentaje de cristalinidad inferior al 15%.

**Figura 129. Proporciones de material amorfo y cristalino antes y después del ensayo de carbonatación.**



En la **Figura 130** se representan las cantidades de calcita amorfa y cristalina después de la carbonatación respecto al total de la muestra. Las cantidades de calcita amorfa respecto al total son muy similares en todas las probetas excepto en la de 90%. Las cantidades de calcita cristalina formadas son proporcionales a las ganancias de peso totales de las probetas, así como a las cantidades de  $\text{CO}_2$  presentes en las probetas después de la carbonatación. Es decir, la cantidad de calcita cristalina está condicionada por la HR mientras que la amorfa parece no tener relación con la humedad a la que se realice la carbonatación.

**Figura 130. Proporciones calcita cristalina/amorfa después de la carbonatación.**

#### 4.2.3.6. Difracción de rayos X

En las siguientes gráficas, **Figuras 131-135**, se representan los difractogramas de RX de los estados iniciales y finales de las muestras estabilizadas y posteriormente carbonatadas a HR de 33, 53, 65, 75 y 90%, respectivamente. Los difractogramas correspondientes a los estados finales, después de la carbonatación, se han desplazado 4000 cuentas hacia arriba para separarlos de los correspondientes a los estados iniciales, antes de la carbonatación. Las posiciones de los picos principales de las fases cristalinas están indicadas con letras encima de los picos: E (ettringita), P (portlandita), C (calcita), S (silicato tricálcico).

Los picos principales de la ettringita se encuentran en ángulos  $2\theta$  de  $9,1^\circ$  y  $15,8^\circ$ ; los de la portlandita aparecen en ángulos de  $18,0^\circ$ ,  $28,7^\circ$ ,  $34,1^\circ$ ,  $47,1^\circ$ ,  $50,8^\circ$  y  $54,4^\circ$ ; los de la calcita en  $2\theta$   $23,1^\circ$ ,  $29,5^\circ$ ,  $36,0^\circ$ ,  $39,4^\circ$ ,  $43,2^\circ$ ,  $47,6^\circ$ ,  $48,6^\circ$  y  $57,4^\circ$ ; por último, los del silicato tricálcico se encuentran en ángulos de  $32,2^\circ$ ,  $32,5^\circ$ ,  $41,2^\circ$ ,  $51,8^\circ$  y  $56,3^\circ$ .

Estos resultados de difracción de RX nos sirven para confirmar algunos de los resultados obtenidos con difracción de neutrones y con TGA, así como para detectar la presencia de otras fases cristalinas en las pastas.

En las probetas estabilizadas y carbonatadas a 33% de HR (**Figura 131**) no se aprecian diferencias entre los difractogramas inicial y final en cuanto a la relación entre el pico principal de la portlandita y el de la calcita. En las probetas estabilizadas y carbonatadas a HR del 53% (**Figura 132**), 65% (**Figura 133**), 75% (**Figura 134**) y 90% (**Figura 135**), sin embargo, claramente se ve cómo disminuye la relación entre los picos principales de la portlandita y los de la calcita después de la carbonatación. Esta disminución es más notable en la probeta de 53%, a continuación en la de 65%, después en la de 75% y por último en la 90%, donde, aunque los picos de calcita crecen después de la carbonatación, los de la portlandita apenas varían.

Además de la portlandita y la calcita, en estos difractogramas se pueden diferenciar algunos de los picos correspondientes a otras fases cristalinas no detectadas mediante las técnicas anteriores, como la ettringita y el silicato cálcico anhidro, las cuales presentan intensidades relativas de sus picos similares en todas las probetas.

Figura 131. Difractogramas RX inicial y final ensayo a 33% HR.

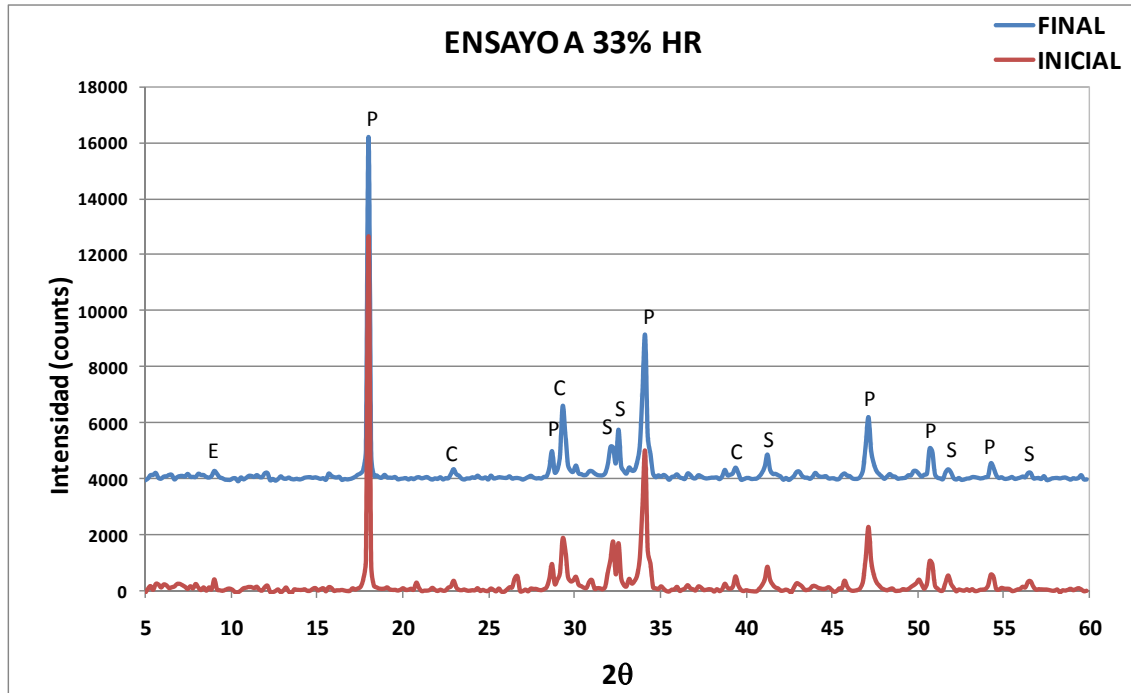


Figura 132. Difractogramas RX inicial y final ensayo a 53% HR.

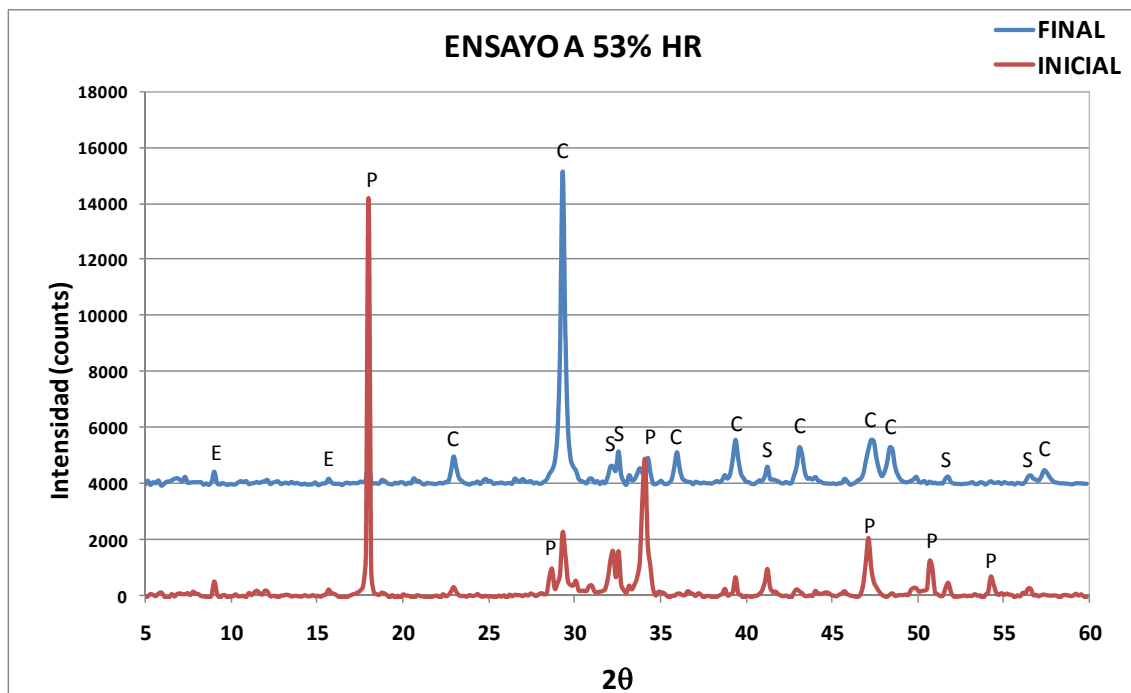


Figura 133. Difractogramas RX inicial y final ensayo a 65% HR.

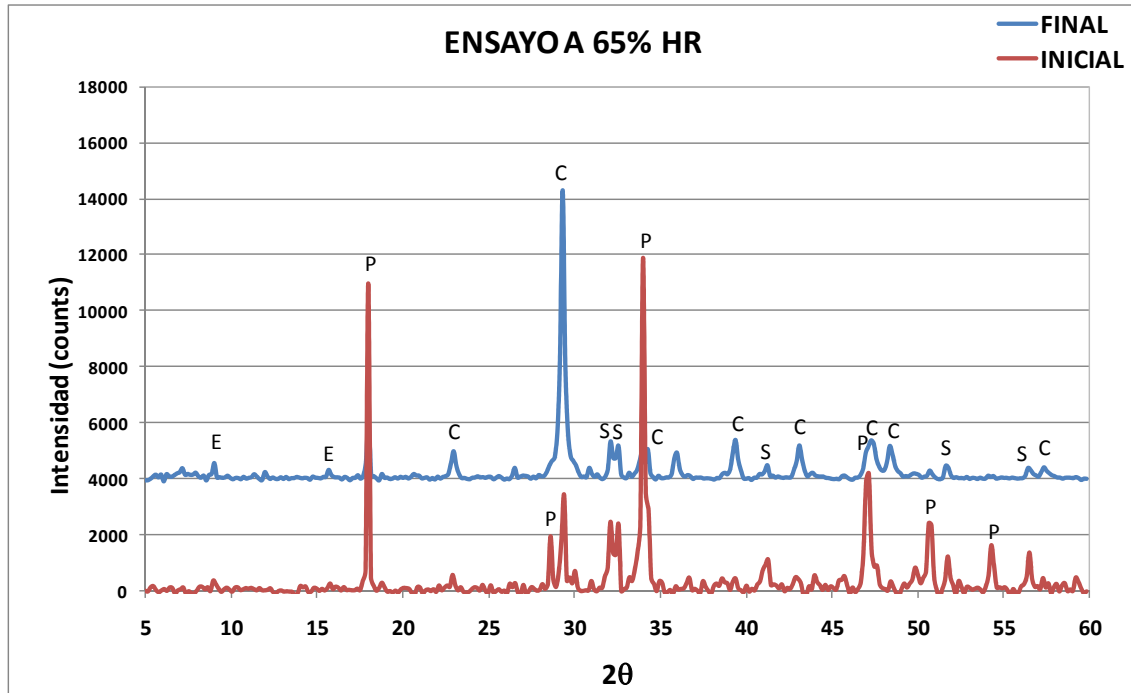


Figura 134. Difractogramas RX inicial y final ensayo a 75% HR.

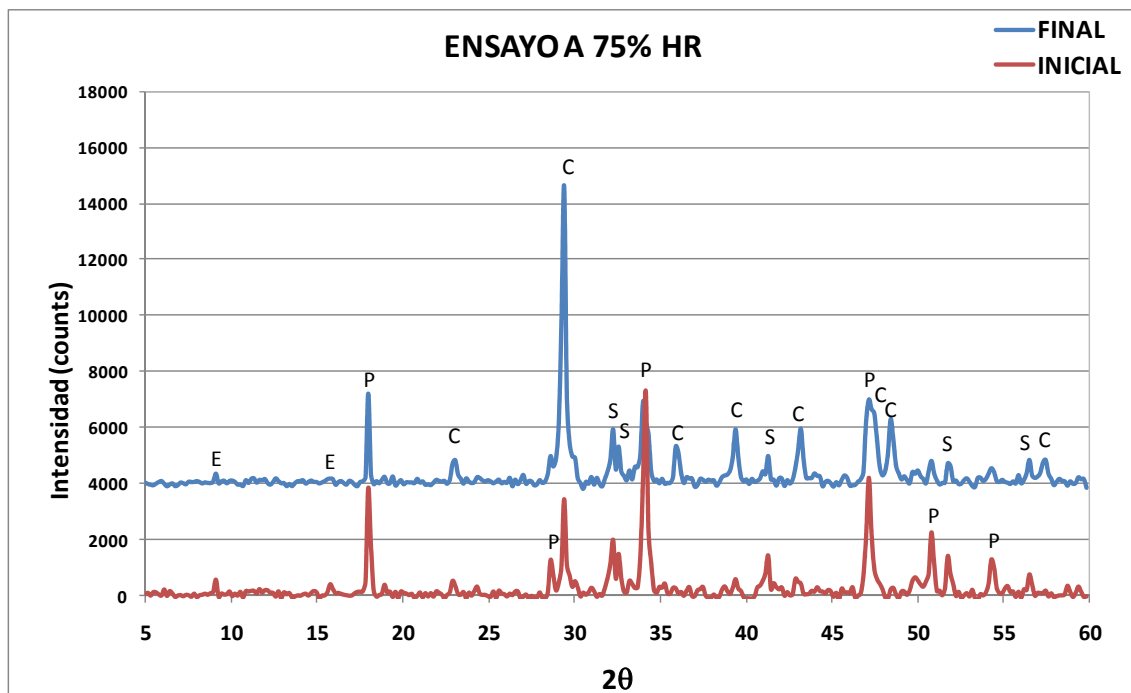
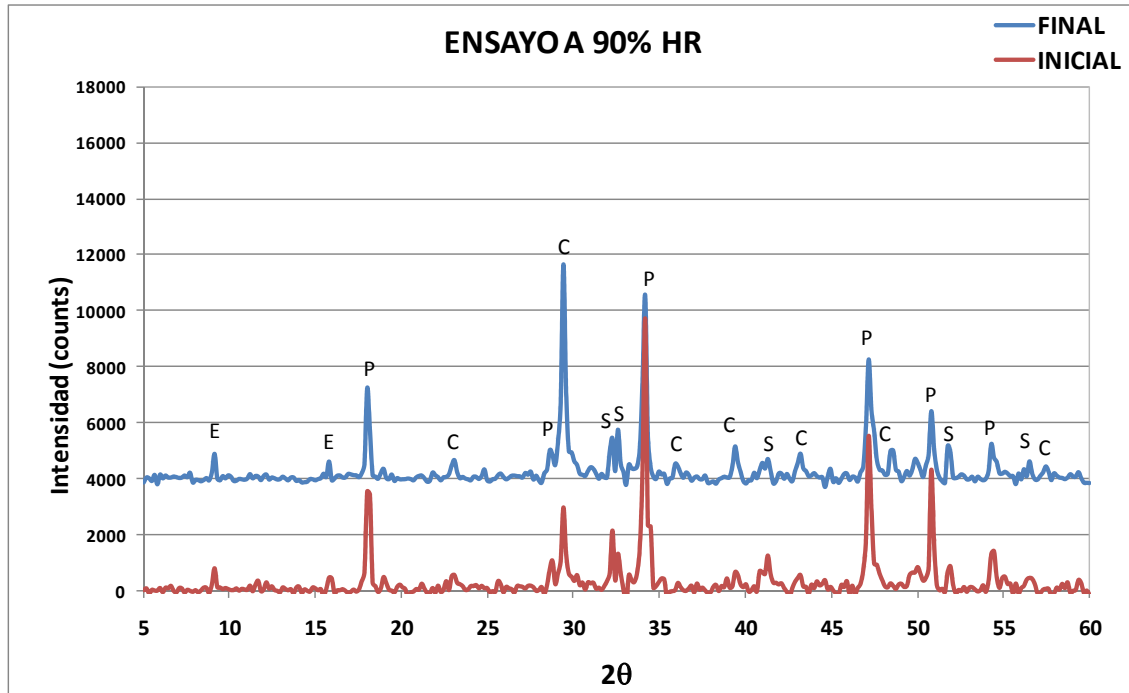




Figura 135. Difractogramas RX inicial y final ensayo a 90% HR.



#### 4.2.3.7. Cinéticas de carbonatación

Combinando los resultados de la evolución de las fases cristalinas, obtenidos de la difracción de neutrones, y los ajustes realizados a la función exponencial  $y = y_0 + A \cdot e^{-\frac{x}{\tau}}$ , junto con los resultados de las fracciones amorfas y cristalinas obtenidos del TG, se han podido calcular las cinéticas de carbonatación de ambas fases con valores de porcentajes de peso por gramos de cemento. En las **Figuras 136-138** se representan las evoluciones de las cantidades totales de portlandita y de calcita por gramos de cemento a 950°C durante carbonataciones al 100% de CO<sub>2</sub> en atmósferas de 53, 65 y 75% de HR. En la **Tabla 26** se encuentran los valores de los parámetros de las ecuaciones cinéticas.

Figura 136. Evolución de fases carbonatación 53% HR.

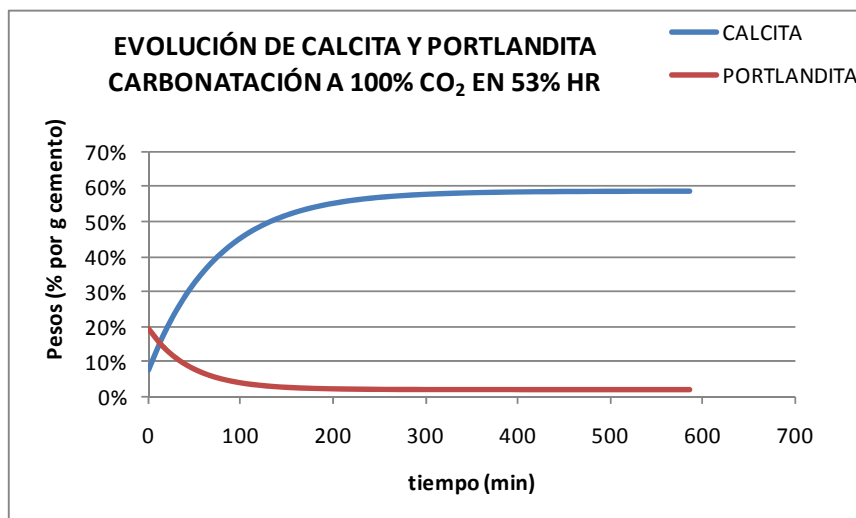


Figura 137. Evolución de fases carbonatación 65% HR.

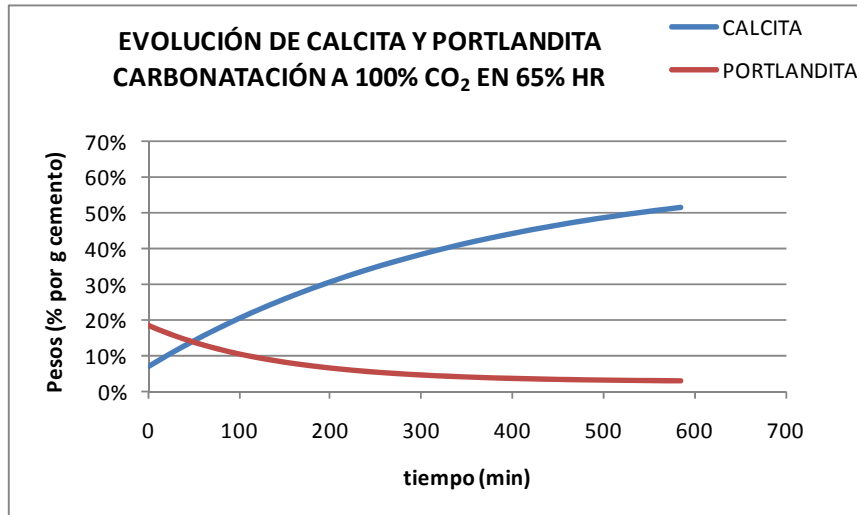


Figura 138. Evolución de fases carbonatación 75% HR.

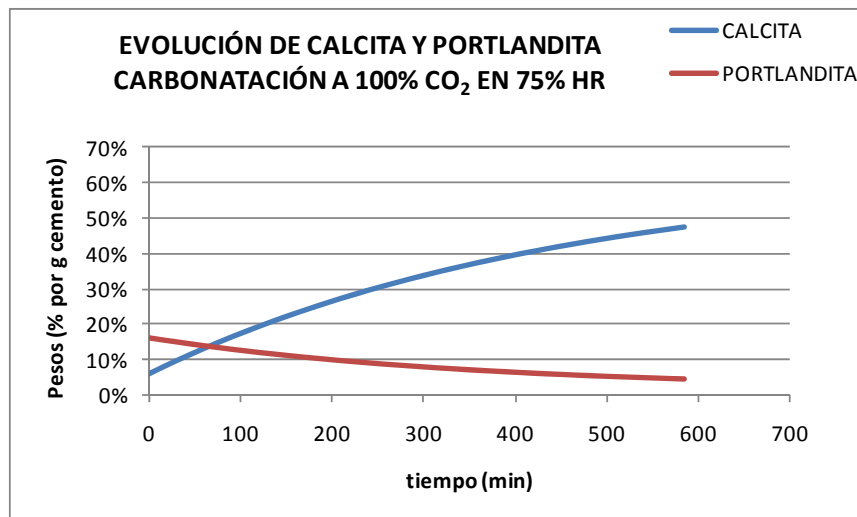


Tabla 26. Parámetros de la ecuación cinética de carbonatación.

	Calcita 53%HR	Portlandita 53%HR	Calcita 65%HR	Portlandita 65%HR	Calcita 75%HR	Portlandita 75%HR
$\gamma_0$ (% peso)	58,87%	1,94%	61,99%	2,70%	62,87%	1,66%
$A_1$ (% peso)	-51,50%	17,20%	-54,88%	15,86%	-57,06%	14,66%
$\tau$ (min)	74,4	45,4	356,9	151,1	448,0	354,6

#### 4.2.4. CARBONATACIÓN DE PASTAS CON CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO 24 HORAS

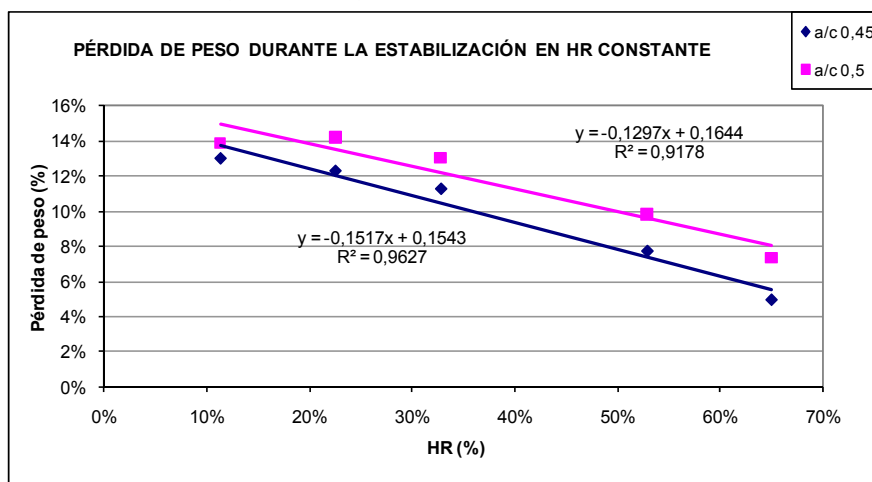
En las probetas carbonatadas con CO<sub>2</sub> supercrítico, SCCO<sub>2</sub>, durante 24 horas, previamente estabilizadas en cinco humedades relativas diferentes, 11, 23, 33, 53 y 65%, se realizaron ensayos de medida de peso, profundidad del frente de cambio de pH, TGA, MIP y XRD. A continuación se presentan los resultados obtenidos. En primer lugar se analizan los resultados de la carbonatación con SCO<sub>2</sub> sin agua y, a continuación, se comentan las diferencias y

similitudes encontradas en la carbonatación con CO<sub>2</sub> supercrítico ‘mezclado’ con agua.

#### 4.2.4.1. Pesos

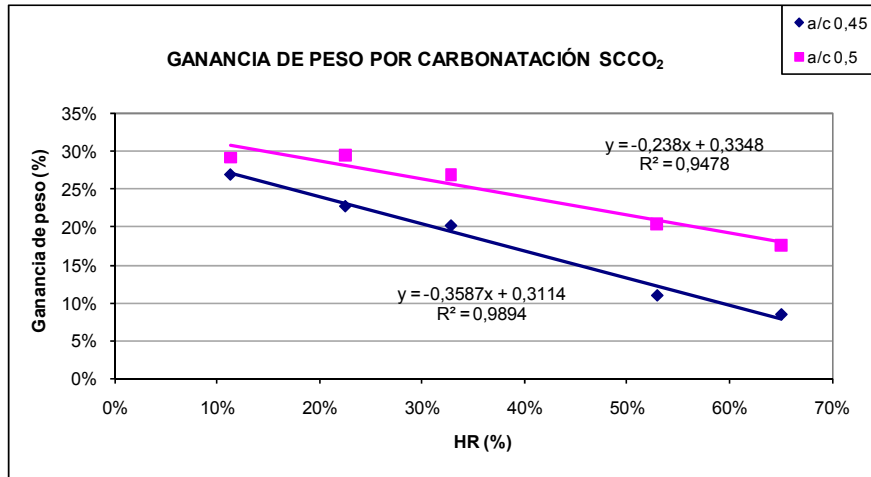
En la **Figura 139** se representan las pérdidas de peso sufridas por las probetas durante la estabilización en las HR correspondientes, así como los correspondientes ajustes a rectas. Igual que en las probetas estabilizadas para las carbonataciones al 100 y al 0,5% de CO<sub>2</sub>, las que más peso pierden son las de mayor a/c y a medida que aumenta la humedad relativa va disminuyendo la pérdida de peso de forma lineal.

**Figura 139. Pérdidas de peso de las probetas durante la estabilización en HR constante.**



Las ganancias de peso sufridas por las probetas carbonatadas con SCCO<sub>2</sub> se encuentran en la gráfica de la **Figura 140**, donde en el eje x se representan las HR en las que se estabilizaron las probetas previamente a la carbonatación. Como ya se ha dicho, todas las probetas se sometieron al mismo proceso de carbonatación supercrítico después de la estabilización. Como puede observarse, las probetas que más peso ganaron en la carbonatación con SCCO<sub>2</sub> fueron las que más peso habían perdido en la estabilización en HR constante, siendo la tendencia de ganancia de peso por carbonatación muy similar a la de pérdida de peso en la estabilización, es decir, cuanto menor es la HR de estabilización, mayor será la carbonatación con SCCO<sub>2</sub>. En ambos casos los ajustes lineales son razonablemente buenos. Este comportamiento es muy diferente al de las probetas carbonatadas con 100% de CO<sub>2</sub> gaseoso, donde a HR muy bajas prácticamente no se produce carbonatación, y es a HR medias, alrededor del 50%, donde se encuentra el máximo de ganancia de peso.

Comparando las relaciones a/c, las probetas de mayor a/c son las que más peso ganan en la carbonatación para todas las HR de estabilización, lo cual sí es similar a lo que ocurre en carbonatación con CO<sub>2</sub> gas. En cuanto a los valores de las ganancias de peso por carbonatación con SCCO<sub>2</sub>, éstos son mayores que los obtenidos con 100% de CO<sub>2</sub> gas, llegando al 30% en las probetas de a/c 0,5 estabilizadas al 11 y al 23% de HR, mientras que en la carbonatación con CO<sub>2</sub> gas los valores máximos no superaron el 12%.

**Figura 140. Ganancia de peso durante carbonatación con CO<sub>2</sub> supercrítico durante 24 horas.**

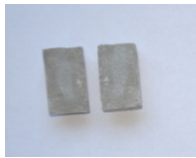









El comportamiento de la ganancia de peso por carbonatación con SCCO<sub>2</sub> en relación con las HR de estabilización puede explicarse a partir de la inmiscibilidad del SCCO<sub>2</sub> y el agua. Al contrario de lo que ocurre en la carbonatación con CO<sub>2</sub> gas, donde para que se produzca la reacción el CO<sub>2</sub> se tiene que disolver en el agua, en el caso del SCCO<sub>2</sub> la presencia de agua actúa de barrera, dificultando la reacción con las fases del cemento hidratado. Es por ello que cuanto más seca esté una probeta, más fácilmente entrará el SCCO<sub>2</sub> en la red de poros y reaccionará, favoreciendo el proceso de carbonatación.

#### 4.2.4.2. Profundidad del frente de cambio de pH











Antes de pulverizar la disolución de fenolftaleína sobre las superficies recién fracturadas ya se diferencian claramente dos zonas de diferente tonalidad, apareciendo la zona interior más clara que la exterior. En la **Tabla 27** se encuentran las fotografías de las superficies de las probetas recién fracturadas. Al ir aumentando la HR de estabilización, la zona más oscura exterior, es decir, la zona 'carbonatada' se va haciendo menor.

Después de pulverizar la fenolftaleína se comprueba que efectivamente las zonas de diferente tonalidad coinciden con las zonas de pH inferior y superior a 8-9. Las zonas claras antes de pulverizar corresponden a las zonas rojo púrpura intenso después de pulverizar. En la **Tabla 28** se encuentran las fotografías de las superficies pulverizadas con fenolftaleína. En las probetas de a/c 0,45 se aprecia claramente la tendencia a aumentar la profundidad de carbonatación al disminuir la HR de estabilización. Hay que señalar que la probeta estabilizada al 11% HR, siendo la que mayor profundidad de carbonatación presenta, es también la única que no presenta zona incolora, es decir, en esta probeta, aunque en la zona exterior el pH disminuye, no alcanza valores inferiores a 8. En las probetas de a/c 0,5 se observan mayores profundidades de carbonatación y la misma tendencia respecto a la humedad de estabilización. Además, en las probetas estabilizadas a HR entre 11 y 33% se observa una zona rosa claro más exterior que la zona incolora, es decir, en estas probetas las zonas de menor pH no son las más externas.

**Tabla 27. Fotografías superficies recién fracturadas después de carbonatación con  $\text{SCCO}_2$ .**

	11% HR	23% HR	33% HR	53% HR	65% HR
a/c 0,45					
a/c 0,5					

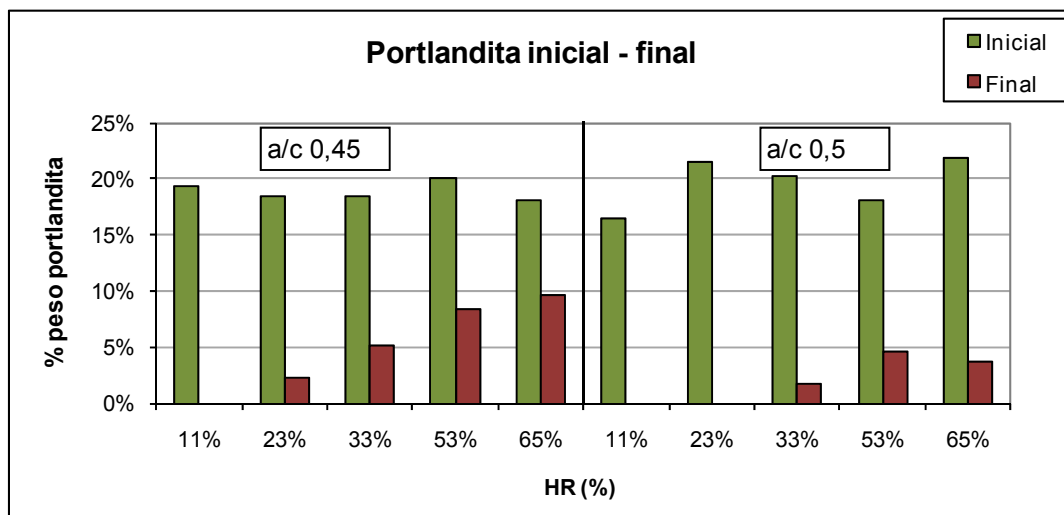
**Tabla 28. Fotografías superficies pulverizadas con fenolftaleína después de carbonatación con  $\text{SCCO}_2$ .**

	11% HR	23% HR	33% HR	53% HR	65% HR
a/c 0,45					
a/c 0,5					

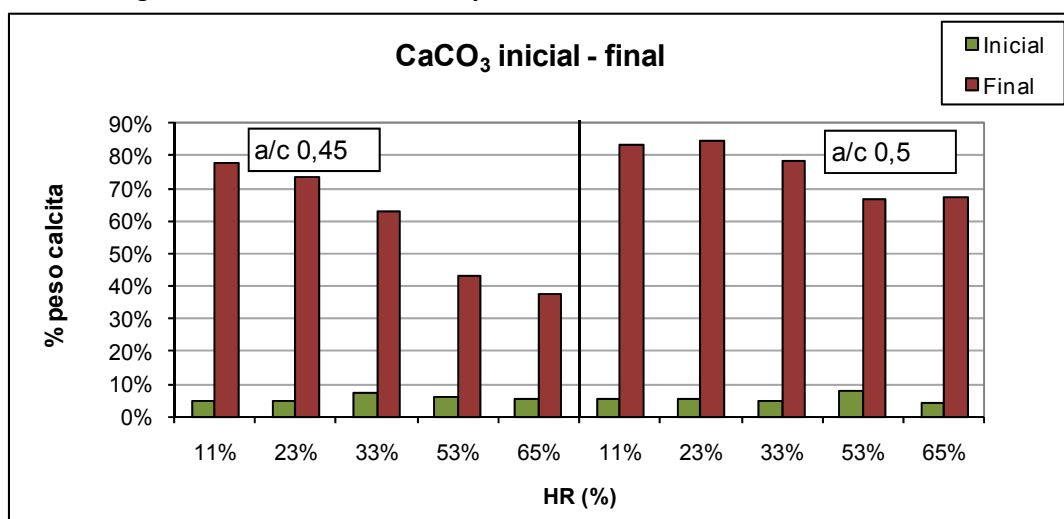
#### 4.2.4.3. Análisis térmico gravimétrico

En la **Figura 141** se representan las cantidades de portlandita iniciales y finales de las probetas de ambas relaciones a/c en cada una de las humedades donde se estabilizaron antes de carbonatarse en  $\text{SCCO}_2$  durante 24 horas. Los valores están expresados por gramos de cemento a  $950^\circ\text{C}$ . En la **Figura 142** se representan los valores correspondientes al carbonato cálcico y en la **Figura 143** los del agua de gel C-S-H. Las cantidades iniciales tomadas de referencia son las mismas que las consideradas para los ensayos de carbonatación al 0,5 y al 100% de  $\text{CO}_2$ . Las cantidades finales de los tres compuestos después de la carbonatación supercrítica son muy diferentes a los obtenidos mediante las carbonataciones con  $\text{CO}_2$  gas.

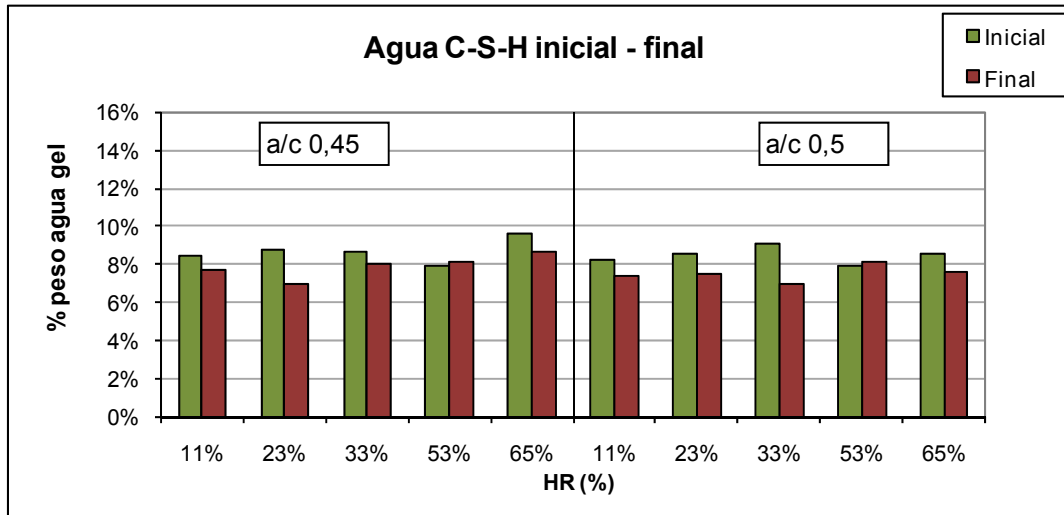
En todas las probetas disminuye la cantidad de portlandita, llegando a cero en las estabilizadas al 11% de HR de ambas relaciones a/c y en las estabilizadas al 23% de HR de a/c 0,5 (**Figura 141**). A medida que aumenta la humedad las cantidades van creciendo, es decir, cuanto mayor es la humedad de estabilización previa, menos portlandita se perderá después en la carbonatación supercrítica. Este efecto se aprecia más claramente en las probetas de a/c 0,45 que en las de a/c 0,5. En todas las humedades las pérdidas de portlandita son superiores en las probetas de mayor a/c.

Figura 141. Cantidades iniciales y finales de portlandita carbonatación con  $\text{SCCO}_2$ .

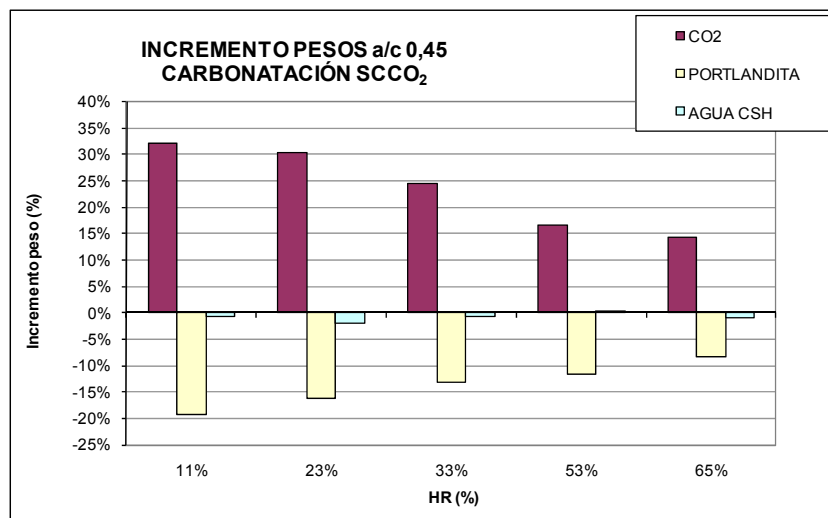
Las cantidades de carbonato cálcico formadas después de la carbonatación supercrítica son mayores cuanto menor es la humedad de estabilización previa (**Figura 142**), es decir, siguen un comportamiento inverso al de las cantidades de portlandita. La disminución de las cantidades de carbonato cálcico con la humedad es mucho más evidente en las probetas de a/c 0,45 que en las de 0,5. Los valores máximos de  $\text{CaCO}_3$  alcanzados son muy superiores a los obtenidos con carbonatación gaseosa, llegando en algunos casos a valores superiores al 80% por gramos de cemento a  $950^\circ\text{C}$ . En todas las humedades las ganancias de carbonato son superiores en las probetas de mayor a/c.

Figura 142. Cantidades iniciales y finales de calcita carbonatación con  $\text{SCCO}_2$ .

Las cantidades de agua de gel (**Figura 143**) disminuyen ligeramente en todas las probetas excepto en las estabilizadas al 53% de HR, donde se mantienen prácticamente constantes. Este comportamiento es muy similar al observado en las probetas carbonatadas con 100% de  $\text{CO}_2$  gas.

**Figura 143. Cantidades iniciales y finales de agua de gel C-S-H carbonatación con  $\text{SCCO}_2$ .**

En las Figuras 144 y 145 están representados, para la HR estudiadas, los incrementos de peso del  $\text{CO}_2$ , la portlandita y el agua de gel C-S-H de las probetas de a/c 0,45 y 0,5, respectivamente, después de la carbonatación supercrítica, expresados por gramos de cemento a 950°C.

**Figura 144. Incrementos peso de  $\text{CO}_2$ , portlandita y agua de gel en probetas de a/c 0,45 con  $\text{SCCO}_2$ .**

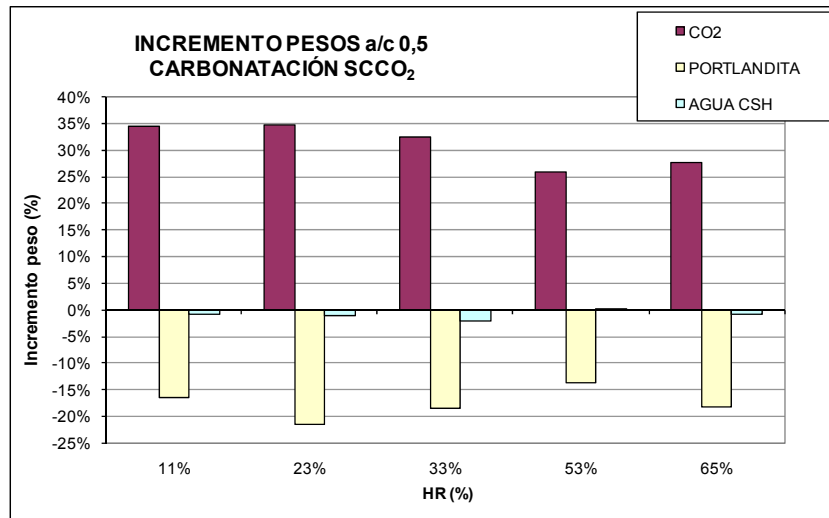
En las probetas de a/c 0,45 las ganancias de  $\text{CO}_2$  y las pérdidas de portlandita siguen un comportamiento respecto a la humedad similar al de las ganancias de peso totales, a medida que aumenta la humedad se gana menos  $\text{CO}_2$  y se pierde menos portlandita.

En las probetas de a/c 0,5 ocurre algo similar, aunque las pérdidas de portlandita no siguen un comportamiento tan regular como lo hacen las de a/c 0,45, lo cual parece relacionado con las diferencias en las cantidades iniciales de portlandita antes de la carbonatación. En las de a/c 0,45 las cantidades iniciales son muy similares, entre 18 y 20%, mientras que en las de a/c 0,5 los porcentajes varían desde 16 hasta 22%, no estando estas variaciones relacionadas con las humedades de estabilización.

Tanto las ganancias de CO<sub>2</sub> como las pérdidas de portlandita son mayores en las probetas de mayor a/c para todas las HR de estabilización.

Las cantidades de agua de gel disminuyen ligeramente en prácticamente todos los casos, no estando aparentemente relacionadas las pérdidas con las HR de estabilización.

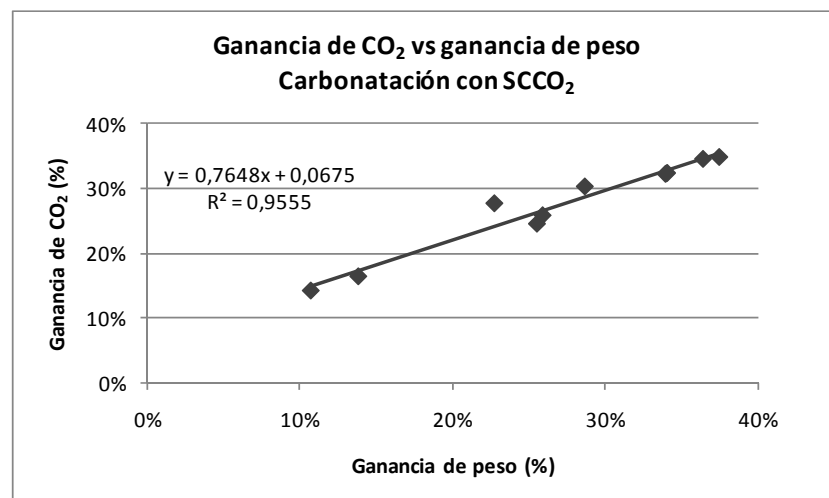
**Figura 145. Incrementos peso de CO<sub>2</sub>, portlandita y agua de gel en probetas de a/c 0,5 con SCCO<sub>2</sub>.**



Las cantidades de CO<sub>2</sub> absorbidas son muy superiores a las correspondientes a la carbonatación de la portlandita, lo cual, como ya se ha dicho para las carbonataciones con CO<sub>2</sub> gas, puede indicar que otras fases, como el gel C-S-H, los anhídros y las fases minoritarias AFm y Aft también se carbonatan, incluso cuando queda portlandita disponible.

Igual que ocurría en la carbonataciones con CO<sub>2</sub> gas (Figuras 91 y 101) las ganancias de peso y los incrementos de CO<sub>2</sub> producidos por la carbonatación supercrítica se relacionan linealmente, como se observa en la Figura 146, donde se representan los valores y el correspondiente ajuste lineal.

**Figura 146. Ganancia de CO<sub>2</sub> vs ganancia de peso carbonatación con SCCO<sub>2</sub>.**



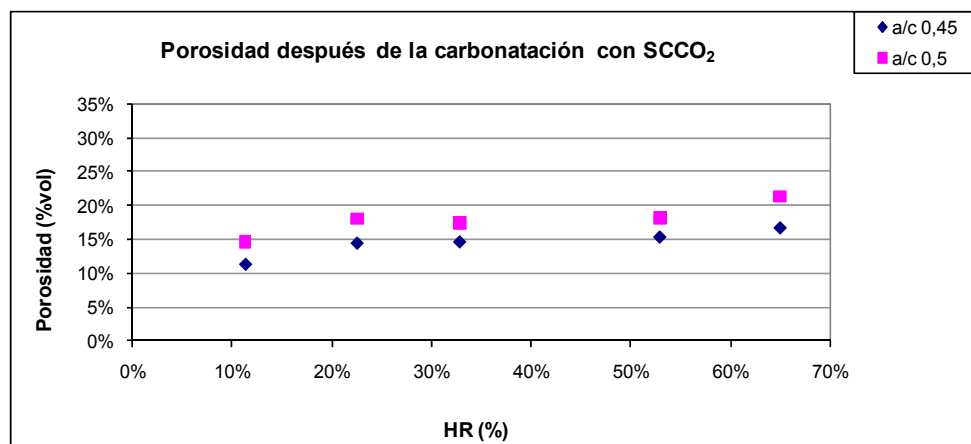


#### 4.2.4.4. Porosidad

Las porosidades iniciales tomadas como referencia son las mismas que las del ensayo de carbonatación al 0,5% de  $\text{CO}_2$  (Figura 92). Después de la carbonatación con  $\text{CO}_2$  supercrítico (Figura 147) todas las probetas disminuyen su porosidad. En el estado final las probetas de a/c 0,5 presentan mayor porosidad que las de a/c 0,45; a pesar de ser las probetas de a/c 0,5 las que más se carbonatan, su porosidad sigue siendo mayor.

En general, las porosidades después de la carbonatación se hacen mayores a medida que aumenta la HR en la que se han estabilizado las probetas, de forma muy similar para ambas relaciones a/c. Las probetas estabilizadas a 23, 33 y 53% de HR presentan valores de porosidad muy similares, alrededor del 15% las de a/c 0,45, y alrededor del 18% las de a/c 0,5.

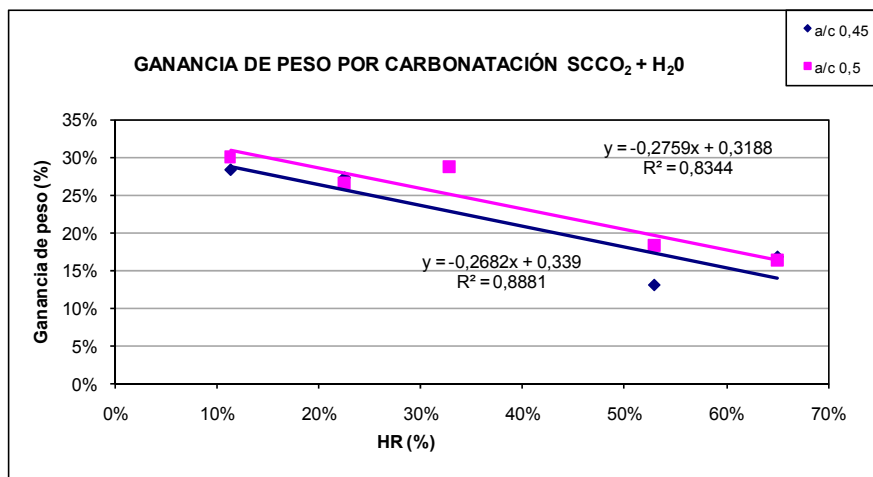
Figura 147. Porosidad de las probetas después de la carbonatación con  $\text{SCCO}_2$ .



#### 4.2.4.5. Carbonatación con $\text{SCCO}_2$ y agua

Las ganancias de peso debidas a la carbonatación con  $\text{SCCO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 148) presentan un comportamiento bastante similar a las obtenidas en la carbonatación sin agua (Figura 140), ajustándose también a rectas de pendiente negativa en función de la humedad relativa de estabilización, aunque existen algunas diferencias entre ellas. En primer lugar, la carbonatación con agua da lugar a mayor dispersión de los datos que la sin agua. Además, en la carbonatación supercrítica con agua, aunque las probetas de mayor relación a/c ganen más peso, igual que ocurre en la carbonatación sin agua, las diferencias entre ambas relaciones a/c son diferentes. En ausencia de agua las diferencias entre las dos rectas correspondientes a las dos relaciones a/c son muy superiores a las obtenidas en presencia de agua. Asimismo, la diferencia entre una relación a/c y otra, en el caso de la carbonatación con agua, se mantiene constante para todas las humedades, mientras que en la carbonatación sin agua, la diferencia va aumentando con la humedad.

El ensayo de la fenolftaleína da lugar a resultados muy similares en ambas carbonataciones supercríticas, aumentando el frente de cambio de pH a medida que disminuye la humedad relativa de estabilización, y siendo las probetas estabilizadas al 11% de HR las únicas que no presentan zona incolora.

Figura 148. Ganancia de peso durante carbonatación con CO<sub>2</sub> supercrítico y agua durante 24 horas.

En cuanto a las cantidades de portlandita, calcita y agua de gel C-S-H, existen ligeras diferencias entre las carbonataciones supercríticas con y sin agua. En la **Figura 149** se representan las cantidades iniciales y finales de portlandita en el ensayo en presencia de agua. Como puede observarse, en las probetas estabilizadas a 11, 23 y 33% se consume toda la portlandita durante la carbonatación. En las probetas estabilizadas a 53 y 65% de HR quedan cantidades de portlandita que varían entre 3 y 7%. Es decir, se consume más portlandita en la carbonatación con agua que sin ella.

Las cantidades iniciales y finales de carbonato cálcico se representan en la **Figura 150**. Igual que ocurre en la carbonatación sin agua, las cantidades finales son mayores en las probetas de mayor a/c. También, a medida que la HR de estabilización aumenta, los porcentajes de carbonato cálcico disminuyen. Los valores se encuentran en los mismos rangos en ambos tipos de carbonatación y en general los valores son similares, sin embargo, existen algunas excepciones como son las probetas estabilizadas al 65% de HR, las cuales forman 38 y 60% de carbonato cálcico en ausencia y en presencia de agua, respectivamente.

Las cantidades de agua de gel (**Figura 151**) se comportan de manera muy similar en ambos tipos de carbonatación, disminuyendo ligeramente en casi todas las probetas.

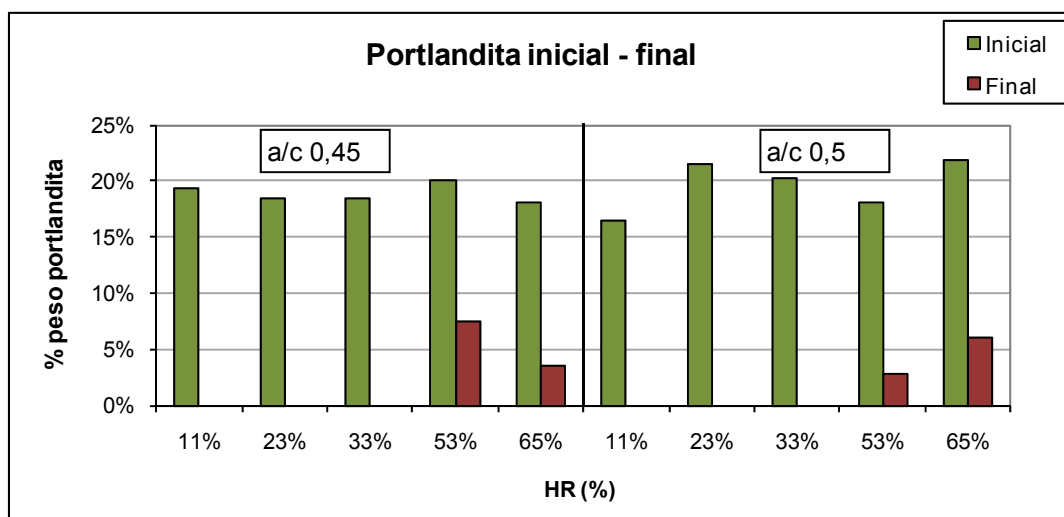
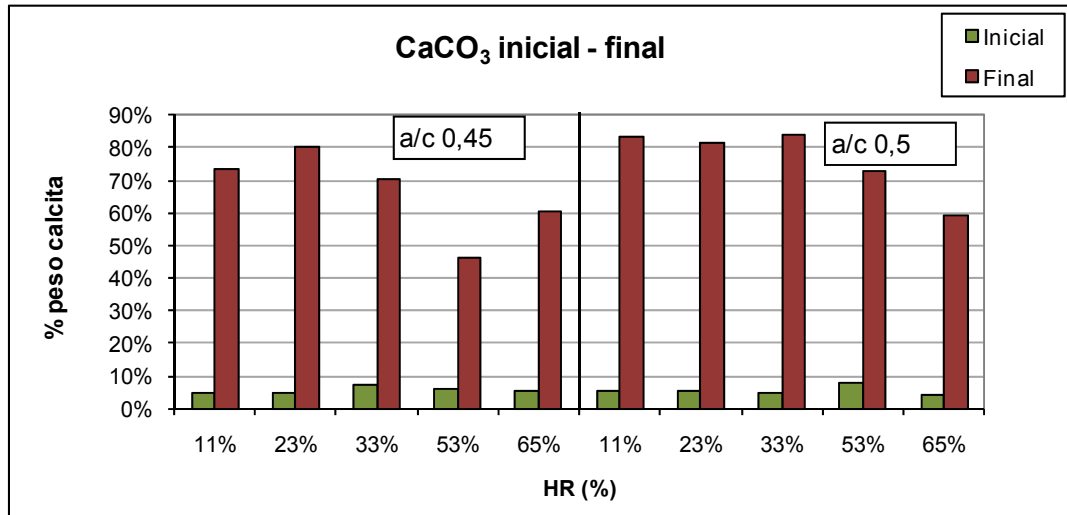
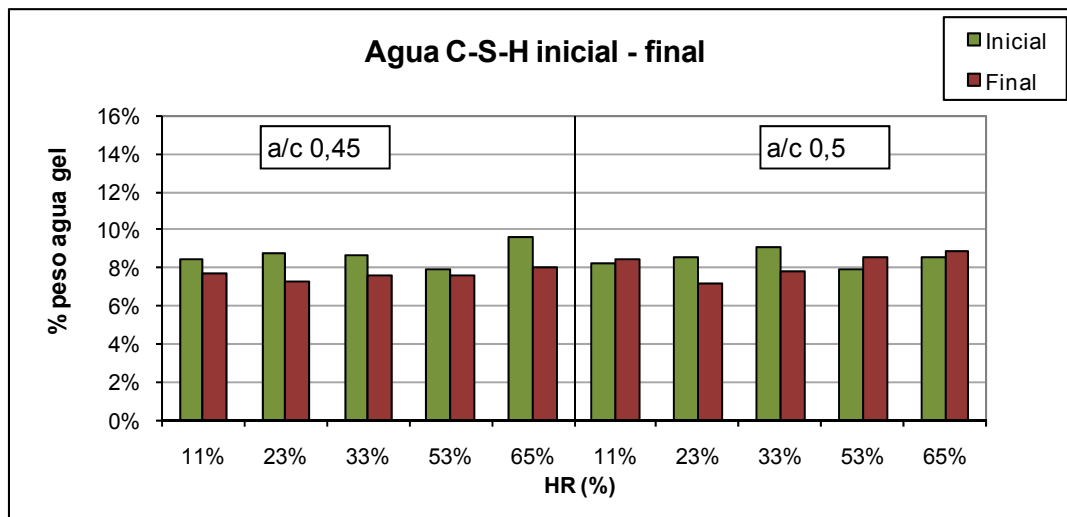
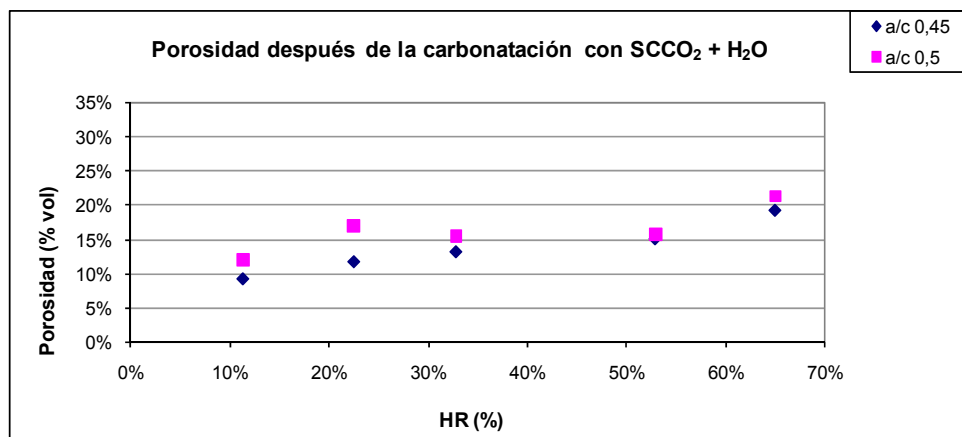
Figura 149. Cantidades iniciales y finales de portlandita carbonatación con SCCO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O.

Figura 150. Cantidades iniciales y finales de  $\text{CaCO}_3$  carbonatación con  $\text{SCCO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .Figura 151. Cantidades iniciales y finales de agua de gel carbonatación con  $\text{SCCO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

En lo que a la porosidad se refiere, los valores después de la carbonatación con  $\text{SCCO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Figura 152) son, en la mayoría de los casos, ligeramente inferiores a los obtenidos después de la carbonatación sin agua (Figura 147).

Figura 152. Porosidad de las probetas después de la carbonatación con  $\text{SCCO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Para concluir la comparación entre ambas carbonataciones, puede decirse que el hecho de introducir agua en la carbonatación supercrítica no tiene apenas influencia; solo en algunos casos la presencia de agua favorece la combinación de  $\text{CO}_2$ , la disminución de portlandita y la reducción de la porosidad.

#### 4.2.5. CARBONATACIÓN DE MORTEROS AL 1% $\text{CO}_2$ 300 HORAS

En las probetas carbonatadas con 1% de  $\text{CO}_2$  durante tres ciclos de 100 horas cada uno, previamente estabilizadas a 60% de HR, se realizaron ensayos de medida de peso, profundidad del frente de cambio de pH y TGA. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

##### 4.2.5.1. Perfiles

En las siguientes 10 gráficas (**Figuras 153-162**) se representan las cantidades de portlandita, carbonato cálcico y agua de gel C-S-H en los cinco milímetros más exteriores de las probetas, así como las respectivas cantidades iniciales, representadas mediante líneas horizontales. Todas las cantidades están expresadas en porcentajes en peso respecto al peso calcinado, es decir, al peso de cemento más arena a 950°C. El tipo de cemento utilizado está indicado en el título de cada gráfica.

Los rangos de temperatura de descomposición de la portlandita y de la calcita han sido tomados directamente de las gráficas obtenidas del ensayo de TGA. Dado que estos rangos varían considerablemente de una muestra a otra parece más correcto no tomar los mismos rangos en todas las muestras. Igual que en los ensayos anteriores, se denomina agua de gel C-S-H a aquella que se descompone entre 110°C y el comienzo de la descomposición de la portlandita. Por claridad en las representaciones gráficas no se incluyen las barras de error; como se ha explicado en el desarrollo experimental, a partir de las medidas realizadas en diferentes muestras, se han estimado los errores de los resultados en  $\pm 5\%$  del valor medido.

Además de estas cantidades, en las gráficas se representa la 'profundidad de carbonatación' medida mediante la fenolftaleína, con líneas verticales continuas los valores medios y, con líneas discontinuas a ambos lados de los valores medios, las correspondientes desviaciones estándar.

Tanto para realizar las medidas de profundidad como para tomar las muestras para termogravimetría se ha empleado la zona lateral de las probetas y no las zonas superior e inferior. La superficie lateral posee una fina capa de pasta que se forma siempre en la zona más exterior de las probetas, mientras que las superficies superior e inferior del volumen cortado están formadas por mortero directamente. Debido a esta diferencia, se considera más adecuado para los objetivos de este estudio utilizar sólo las superficies laterales de las probetas.

Figura 153. Perfil M1.

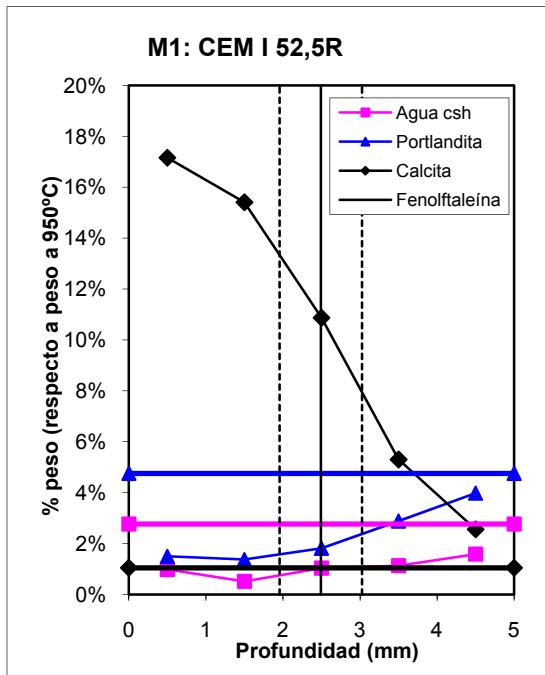


Figura 154. Perfil M2.

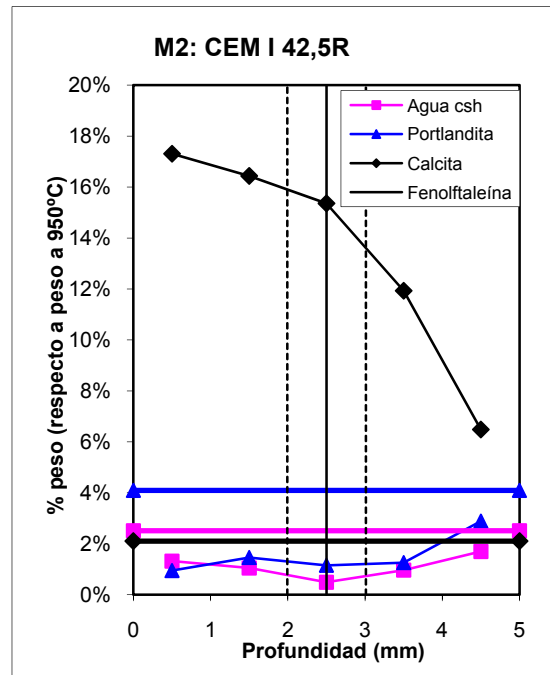


Figura 155. Perfil M3.

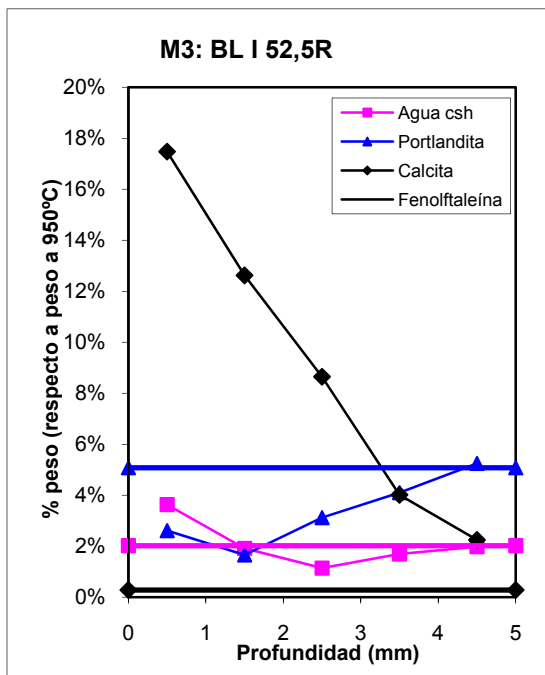


Figura 156. Perfil M4.

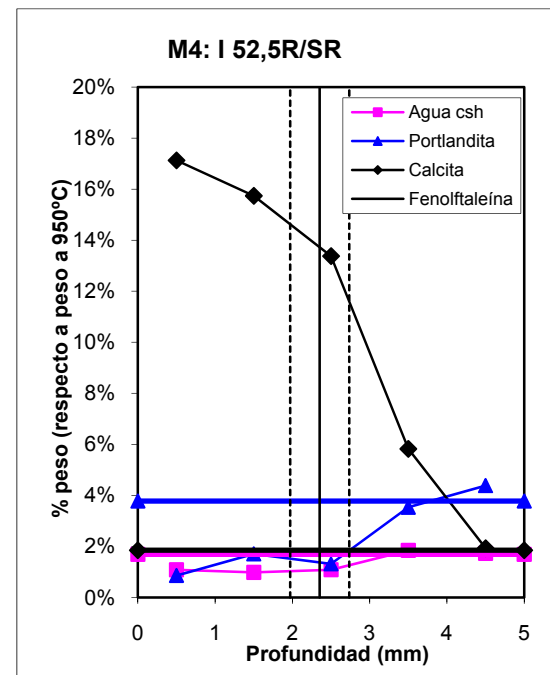


Figura 157. Perfil M5.

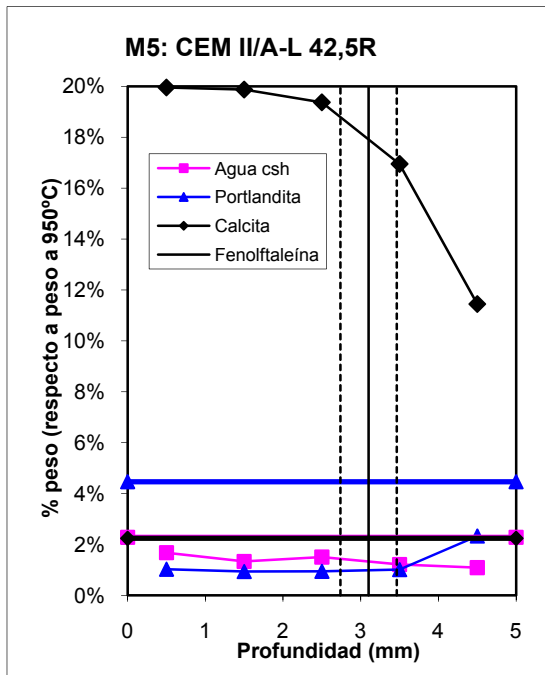


Figura 158. Perfil M6.

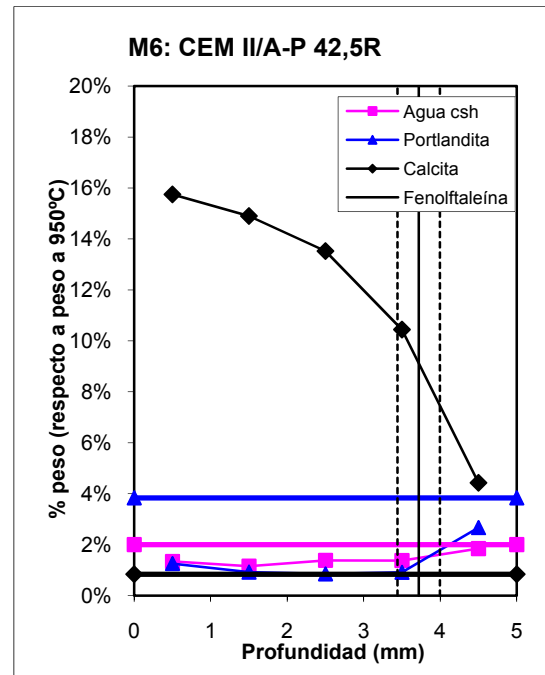


Figura 159. Perfil M7.

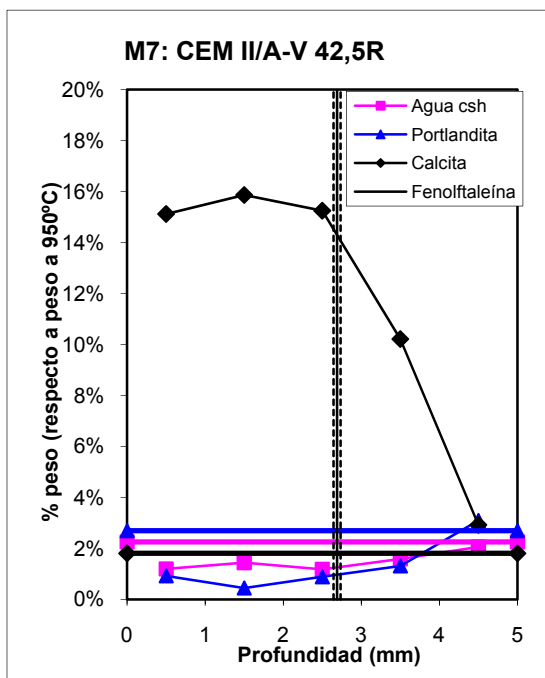


Figura 160. Perfil M8.

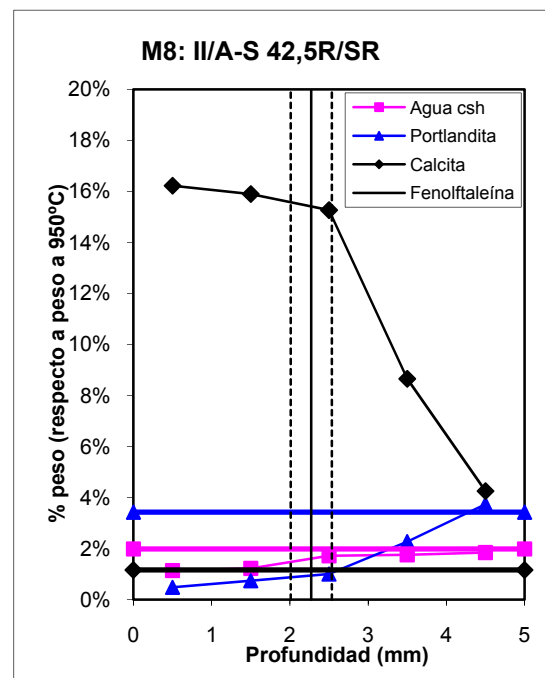


Figura 161. Perfil M9.

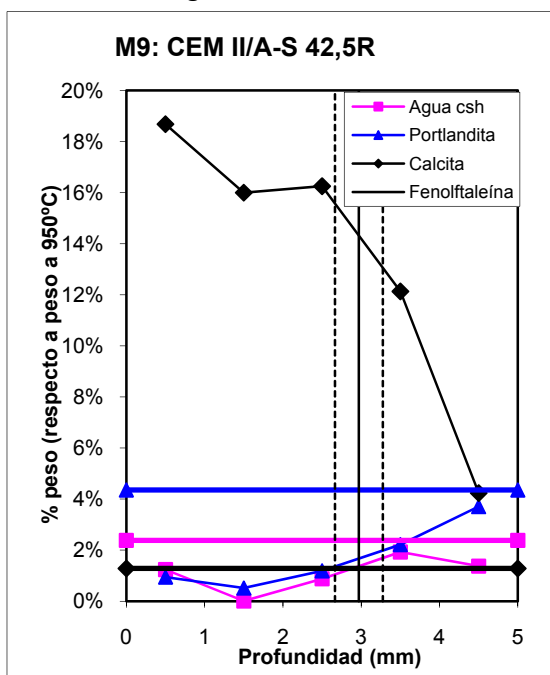
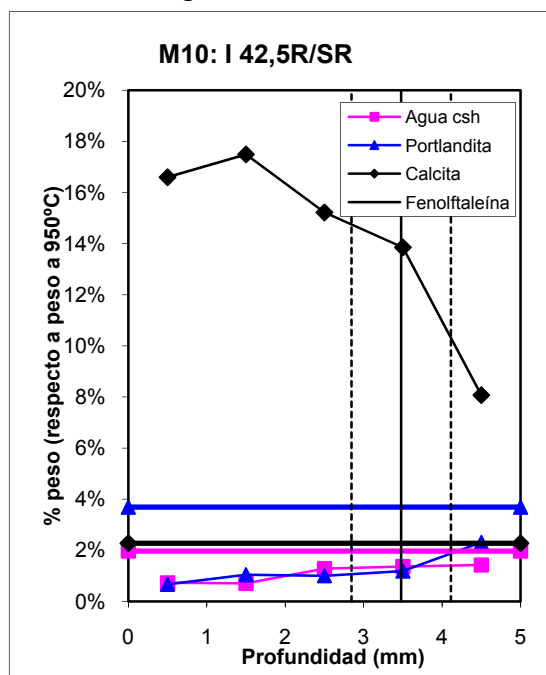


Figura 162. Perfil M10.



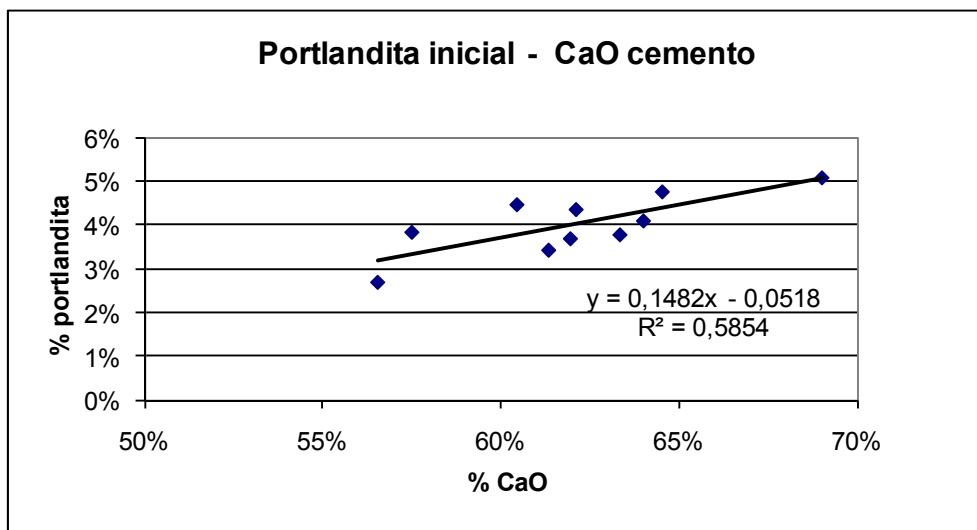
Analizando en primer lugar las cantidades iniciales de portlandita, línea horizontal azul, se observa que los porcentajes se encuentran en la mayoría de los casos alrededor del 4%.

Las probetas con mayor cantidad de portlandita inicial, cercanas al 5%, son las fabricadas con cementos CEM I 52,5R (M1) y BL I 52,5R (M3). La probeta con menor porcentaje de portlandita inicial, ligeramente inferior al 3%, es la fabricada con adición de ceniza volante, M7.

De los resultados obtenidos se concluye que las cantidades de portlandita iniciales son mayores en cementos con mayor resistencia ( $M1 > M2$  y  $M4 > M10$ ), en cementos normales que en resistentes a sulfatos ( $M1 > M4$ ,  $M2 > M10$  y  $M9 > M8$ ), en cementos no resistentes a sulfatos sin adiciones que en cementos con adiciones ( $M1 > M5, M6, M7, M9$ ), y en cementos blancos que en cementos grises ( $M3 > M1$ ).

En la **Figura 163** se representan las cantidades iniciales de portlandita en función de los porcentajes de CaO en los correspondientes cementos y se puede apreciar una tendencia clara de aumento de portlandita al aumentar el contenido en CaO. El ajuste no es muy bueno, dado que se trata de probetas fabricadas con cementos diferentes en cuanto a resistencia, adiciones y resistencia o no a sulfatos.

Figura 163. Cantidades iniciales de portlandita vs %CaO en los cementos.



Volviendo a las gráficas de las **Figuras 153-162**, las cantidades iniciales de carbonato cálcico varían entre 0 y 2%, siendo la probeta que menos tiene la fabricada con cemento blanco (M3), cercano al 0%, y la que más tiene la fabricada con cemento con adición de 5-20% de caliza (M5). Estas cantidades no se relacionan directamente con los porcentajes de CaO de los cementos. Las cantidades iniciales de agua de gel son muy similares en todas las probetas, alrededor del 2%.

Considerando ahora los perfiles de concentración de las probetas después de la carbonatación, se observa que la cantidad de carbonato cálcico aumenta respecto al estado inicial en todas las probetas en las cinco profundidades analizadas, a la vez que la portlandita y el agua de gel disminuyen prácticamente en todos los casos. En general, al ir aumentando la profundidad van disminuyendo las cantidades de carbonato cálcico y aumentando las de portlandita y de agua de gel C-S-H.

La evolución del carbonato cálcico con la profundidad presenta en la mayoría de los casos dos tramos de pendiente muy diferenciada. Sólo la probeta M3 presenta una evolución del carbonato con la profundidad prácticamente lineal con una sola pendiente. En las demás probetas el punto de cambio de pendiente se encuentra dentro o muy cerca de la franja que indica el cambio de pH. Este cambio de pH se produce en la mayoría de los casos entre 2 y 4 mm. En la probeta M3 fabricada con cemento blanco no se pudo medir la profundidad del frente de pH ya que no se apreciaron diferencias de coloración de la fenolftaleína.

La cantidad de carbonato cálcico en el punto de cambio de pendiente varía considerablemente de una probeta a otra, es decir, la cantidad de carbonato cálcico no parece, al menos por sí sola, un indicador del cambio de pH.

La probeta M4 llega a los cinco milímetros al mismo valor de carbonato cálcico que tenía al principio, lo cual indica que la carbonatación no ha pasado de ahí. El resto de las probetas tienen más carbonato cálcico en el último milímetro analizado que lo que tenían inicialmente.

La evolución de la portlandita con la profundidad presenta también en algunos casos dos tramos con pendientes diferentes, coincidiendo el punto de cambio de pendiente en algunos casos con el del cambio de pendiente del carbonato cálcico (M4, M6, M8). Los valores de

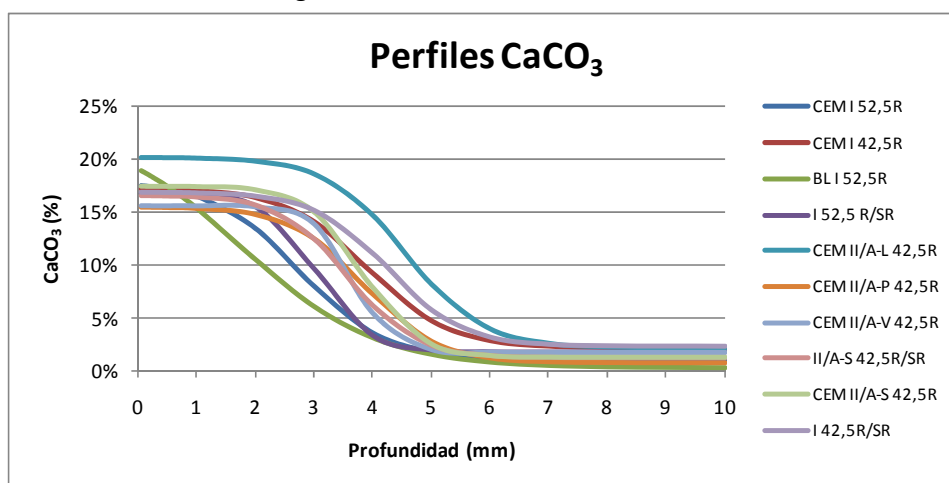


portlandita a los cuales se produce el cambio de pendiente se encuentran en la mayoría de los casos entre 1 y 2%. El agua de gel aumenta con la profundidad, siendo esta relación menos clara que el aumento de la portlandita con la profundidad.

#### Ajustes de los perfiles a funciones sigmoidales

Tanto la evolución de la calcita con la profundidad como la de la portlandita se pueden ajustar a funciones sigmoidales de Boltzmann de la forma  $y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{-\frac{x - x_0}{dx}}}$ . En el caso de la calcita  $A_1$  es el valor máximo que puede alcanzar y  $A_2$  representa el valor mínimo, es decir, el inicial. En la portlandita  $A_2$  es el valor máximo, es decir, el valor inicial, y  $A_1$  el valor mínimo.  $x_0$  es en ambos casos el punto de inflexión de la curva donde  $y$  alcanza el valor  $y = \frac{A_1 + A_2}{2}$ , donde la derivada de la función es máxima.  $dx$  es el intervalo de  $x$  correspondiente al cambio más significativo de los valores de  $y$ :  $dx = \frac{A_2 - A_1}{4 \cdot y'(x_0)}$  (donde  $y'(x_0)$  es el valor de la derivada en el punto de inflexión). Es decir, el parámetro  $dx$  da idea de cómo de rápido se modifica la pendiente de las curvas; cuanto menor sea  $dx$  más rápido ‘subirá’ o ‘bajará’ la curva. En la **Figura 164** se representan las curvas de los ajustes de la calcita y en la **Tabla 29** se encuentran los valores obtenidos de los coeficientes de la función y los  $R^2$  de cada una de las curvas. Como se puede observar en la **Figura 164** los valores máximos de la calcita alcanzados por las probetas en la superficie coinciden con los máximos de las curvas sigmoidales,  $A_1$ , en todos los casos excepto en el cemento blanco. Esto quiere decir que mientras las otras nueve probetas ya han alcanzado su máximo de carbonato cálcico, la de cemento blanco podría seguir aumentando esta cantidad si se siguiera carbonatando. Esta probeta es también la que mayor cantidad de portlandita tiene en todas las profundidades y la única que no presenta zona de pH inferior a 8-9. El cemento blanco contiene un porcentaje de CaO alrededor del 70%, muy superior a los de los demás cementos, lo cual permite mayor formación de C-S-H, de portlandita y consecuentemente de  $\text{CaCO}_3$ . En la **Figura 165** y en la **Tabla 30** se encuentran las curvas y los correspondientes coeficientes de los ajustes de la portlandita. Los ajustes son muy buenos en todos los casos, con coeficientes  $R^2$  considerablemente altos.

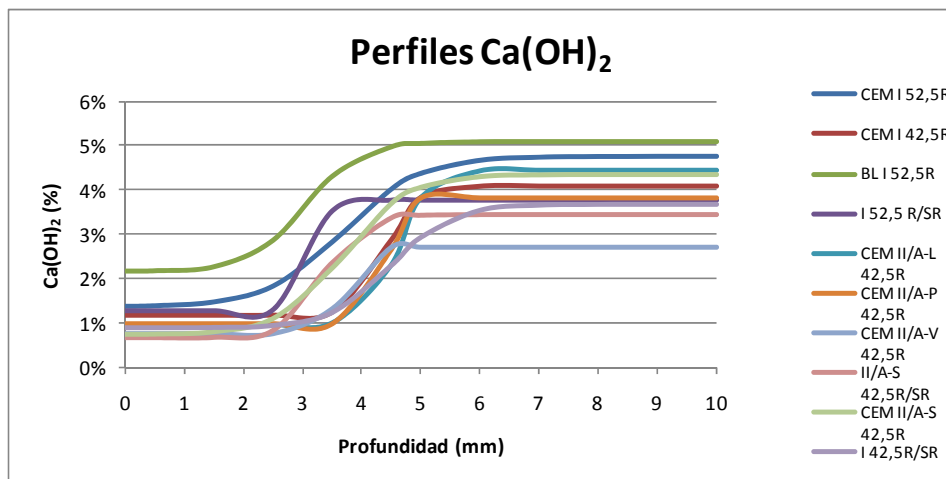
Figura 164. Perfiles carbonato cálcico.



**Tabla 29. Coeficientes de los ajustes a la función sigmoideal de los perfiles de calcita.**

	A <sub>1</sub> (% CaCO <sub>3</sub> )	A <sub>2</sub> (% CaCO <sub>3</sub> )	x <sub>0</sub> (mm)	dx (mm)	R <sup>2</sup>
CEM I 52,5R	17,9%	1,0%	2,7	0,7	1,000
CEM I 42,5R	17,1%	2,1%	3,9	0,7	0,998
BL I 52,5R	23,1%	0,3%	1,8	1,1	0,997
I 52,5 R/SR	16,7%	1,9%	3,0	0,4	0,996
CEM II/A-L 42,5R	20,0%	2,2%	4,5	0,7	1,000
CEM II/A-P 42,5R	15,4%	0,8%	3,8	0,6	0,994
CEM II/A-V 42,5R	15,6%	1,8%	3,7	0,3	0,997
II/A-S 42,5R/SR	16,5%	1,2%	3,6	0,6	0,987
CEM II/A-S 42,5R	17,4%	1,3%	3,8	0,5	0,973
I 42,5R/SR	16,9%	2,3%	4,3	0,6	0,973

Como se puede observar en la **Figura 164** los valores máximos de la calcita alcanzados por las probetas en la superficie coinciden con los máximos de las curvas sigmoideales, A<sub>1</sub>, en todos los casos excepto en el del cemento blanco. Esto quiere decir que mientras las otras nueve probetas ya han alcanzado su máximo de carbonato cálcico, la de cemento blanco podría seguir aumentando esta cantidad si se siguiera carbonatando. Esta probeta es también la que mayor cantidad de portlandita tiene en todas las profundidades y la única que no presenta zona de pH inferior a 8-9. El cemento blanco contiene un porcentaje de CaO alrededor del 70%, muy superior a los de los demás cementos, lo cual permite mayor formación de C-S-H, de portlandita y consecuentemente de CaCO<sub>3</sub>.

**Figura 165. Perfiles hidróxido cálcico.**

**Tabla 30. Coeficientes de los ajustes a la función sigmoïdal de los perfiles de portlandita.**

	A <sub>1</sub> (% Ca(OH) <sub>2</sub> )	A <sub>2</sub> (% Ca(OH) <sub>2</sub> )	x <sub>0</sub> (mm)	dx (mm)	R <sup>2</sup>
CEM I 52,5R	1,4%	4,8%	3,7	0,6	0,994
CEM I 42,5R	1,2%	4,1%	4,4	0,2	0,945
BL I 52,5R	2,2%	5,1%	3,0	0,5	0,902
I 52,5 R/SR	1,3%	3,8%	3,2	0,1	0,921
CEM II/A-L 42,5R	1,0%	4,5%	4,6	0,3	0,996
CEM II/A-P 42,5R	1,0%	3,8%	4,5	0,0	0,957
CEM II/A-V 42,5R	0,8%	2,7%	3,5	0,0	0,929
II/A-S 42,5R/SR	0,7%	3,4%	3,4	0,3	0,970
CEM II/A-S 42,5R	0,7%	4,4%	3,7	0,5	0,980
I 42,5R/SR	0,9%	3,7%	4,5	0,5	0,951

## 5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La discusión de los resultados de la presente Tesis se ha estructurado en tres grandes bloques: la profundidad del frente de cambio de pH, la absorción de CO<sub>2</sub> y la relación entre ambos procesos. En cada caso se presenta un modelo que permite realizar predicciones de los valores de profundidad de carbonatación, absorción de CO<sub>2</sub> y su relación.

En primer lugar, se discuten los resultados referentes a la profundidad del frente de cambio de pH, estableciéndose las relaciones entre las variables estudiadas (resistencia a compresión del hormigón, composición del cemento y de la pasta, relación a/c, humedad relativa y concentración de CO<sub>2</sub> del ambiente) que condicionan la evolución del frente. Además, se realiza una comparación de los modelos existentes para predecir el avance de la profundidad de carbonatación y se propone el uso de determinados coeficientes para determinar 'velocidades' de carbonatación en diferentes tipos de hormigón. En el segundo bloque se discuten los resultados de absorción de CO<sub>2</sub> y la influencia que ejercen las variables estudiadas (composición del cemento y de la pasta, resistencia a compresión del hormigón, concentración de CO<sub>2</sub> y humedad relativa del ambiente) que condicionan el proceso. A partir de las relaciones obtenidas se plantea un modelo teórico para la predicción de la evolución temporal de la absorción de CO<sub>2</sub> en la superficie de los elementos de hormigón. En la última sección se relacionan los procesos de avance del frente de carbonatación con la absorción de CO<sub>2</sub>, así como los parámetros que definen la evolución temporal de ambos y se termina presentando un modelo teórico combinado para predecir el avance del frente de carbonatación y la evolución de la absorción de CO<sub>2</sub>.

### 5.1. PROFUNDIDAD DE CARBONATACIÓN. FRENTE DE CAMBIO DE pH

Se discute en este apartado la influencia de las variables estudiadas en el avance del frente de cambio de pH, así como su relación con los parámetros que definen la evolución temporal del mismo. A continuación, se comparan los resultados experimentales con las predicciones de la profundidad de carbonatación calculadas mediante la utilización de cinco modelos. Por último, para poder predecir la profundidad de carbonatación a partir de un modelo basado en la ecuación  $x = k \cdot t^{0,5}$ , se propone el uso de unos coeficientes relacionados con las variables más determinantes del proceso.

#### 5.1.1. EVOLUCIÓN TEMPORAL. DEPENDENCIA DE $k$ CON LAS VARIABLES CARACTERÍSTICAS DEL CEMENTO Y DEL HORMIGÓN. INFLUENCIA DEL AMBIENTE DE EXPOSICIÓN

La evolución de la profundidad de carbonatación o frente de cambio de pH medida mediante el indicador de fenolftaleína se rige por la ecuación  $x = k \cdot t^{0,5}$ , siendo  $k$  un parámetro dependiente, principalmente, de características del cemento y del hormigón y de factores ambientales. A continuación se analizan las relaciones entre los parámetros que describen la evolución temporal del frente de carbonatación y las variables que los condicionan.

### 5.1.1.1. Resistencia mecánica a compresión de los cementos y de los hormigones

De acuerdo con los datos que se presentan en el apartado 4.1.2., de los resultados de carbonatación natural, la resistencia mecánica del cemento utilizado para fabricar un hormigón, relacionada entre otros factores con la finura del cemento, influye en la resistencia a la carbonatación del mismo, desde el punto de vista del avance del frente de cambio de pH. Cementos de mayor resistencia dan lugar a menores profundidades de carbonatación. Puesto que la resistencia de un cemento es igual a la resistencia mínima que adquiere a 28 días el mortero normalizado fabricado con ese cemento, esta resistencia mínima estará relacionada con la resistencia a compresión a 28 días de los hormigones elaborados con ese cemento. Pero dado que la resistencia del cemento se corresponde con la de componentes normalizados y que la del hormigón depende de cada uno de sus componentes, un cemento de una determinada resistencia podrá dar lugar a diferentes resistencias de hormigón en función de la dosificación de cemento, agua y áridos utilizada. Es por ello que, una vez observado que existe una dependencia entre las resistencias de los cementos y las profundidades de carbonatación, se analiza en este apartado la relación entre las ‘velocidades’ de carbonatación  $k$ , o constantes de proporcionalidad, de la ecuación  $x = k \cdot t^{0,5}$  y la resistencia a compresión a 28 días de los hormigones de tipo edificación y obra civil medida en probetas de 7,5x15 cm.

Representando los valores de  $k$  en función de las resistencias a compresión de los correspondientes hormigones ( $R$ ) para cada ambiente se ha encontrado una relación inversamente proporcional del tipo  $k = a \cdot R^b$ , siendo  $a$ , positivo, y  $b$ , negativo, parámetros dependientes del ambiente de exposición. Para realizar los ajustes de los datos a esta función se ha utilizado la forma logarítmica de la misma  $\log(k) = b \cdot \log(R) + \log(a)$ . Calculando los logaritmos de las constantes de carbonatación y de las resistencias así como los correspondientes errores se ha realizado un ajuste lineal de los datos para calcular los parámetros  $a$  y  $b$ . En las Figuras 166-168 se representan los datos correspondientes al exterior protegido, exterior no protegido e interior, respectivamente, así como los ajustes de los mismos a la función potencial en forma logarítmica y los valores de  $\log(a)$  y de  $b$  obtenidos.

Figura 166.  $k$  vs  $R$  compresión en hormigones en exterior protegido.

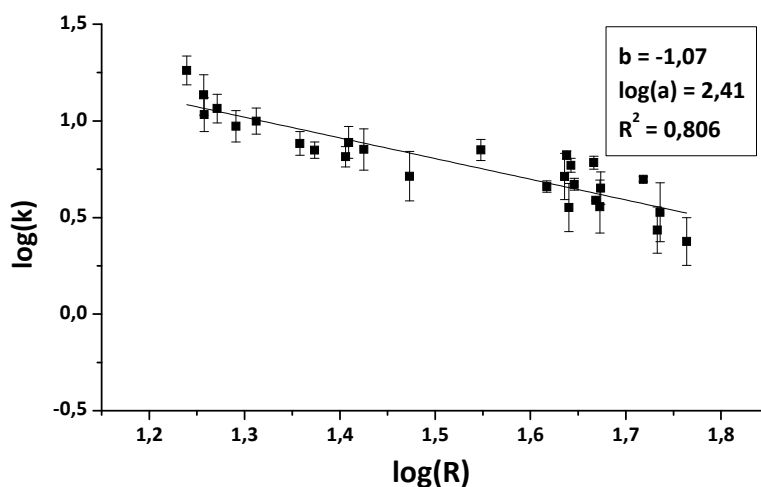
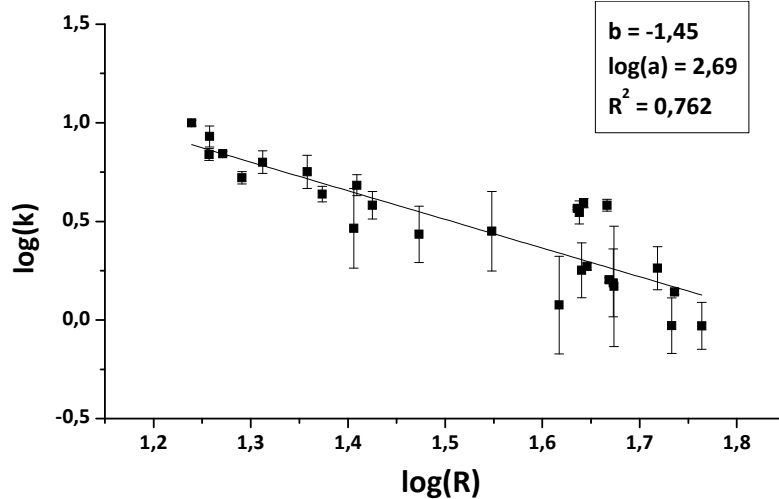
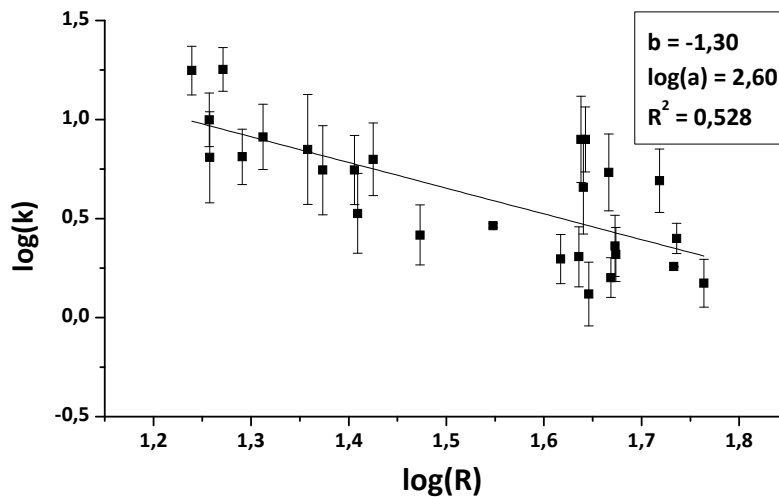
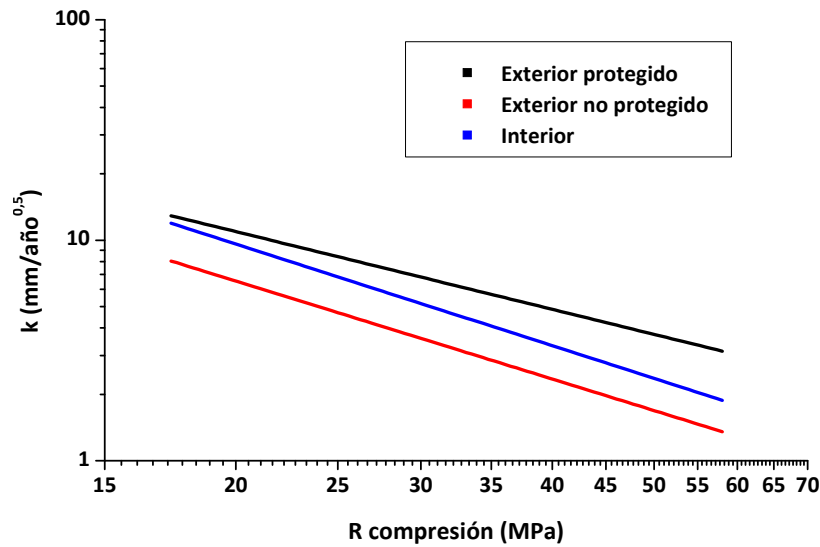


Figura 167.  $k$  vs  $R$  compresión en hormigones en exterior no protegido.Figura 168.  $k$  vs  $R$  compresión en hormigones en interior.

En los tres ambientes se aprecia claramente la tendencia, a medida que aumenta la resistencia a compresión del hormigón disminuye su ‘velocidad’ de carbonatación. La forma de esta tendencia, es decir, la mayor o menor curvatura de la función  $k = a \cdot R^b$ , o la mayor o menor pendiente de la recta  $\log(k) = b \cdot \log(R) + \log(a)$ , depende del parámetro  $b$ . Mayor valor absoluto de  $b$  da lugar a una mayor pendiente de la recta. El mayor valor absoluto de  $b$  es el del exterior no protegido, 1,45; a continuación, el del interior vale 1,30; en el exterior protegido se encuentra el menor valor absoluto de  $b$ , 1,07. Además de  $b$ , el parámetro  $a$ , igual al valor que toma  $k$  cuando la resistencia vale 1, condiciona la posición de la recta respecto al eje  $\log(k)$ . En la **Figura 169** se representan en ejes logarítmicos las tres rectas obtenidas del ajuste. En el rango de resistencias a compresión considerado, entre 17 y 58 MPa, hormigones de resistencias similares tendrán mayores ‘velocidades’ de carbonatación en el exterior protegido que en el interior o en el exterior no protegido. A su vez, en el interior se alcanzarán ‘velocidades’ mayores que en el exterior no protegido. Como se verá más adelante, estas diferencias son debidas, por un lado, al bloqueo parcial de los poros por efecto de la lluvia en el exterior no protegido y, por otro, a las diferencias en la humedad relativa del ambiente exterior y del interior.

Figura 169. Rectas de ajuste de  $k$  vs  $R$  compresión.

Además de la tendencia clara de disminución de la ‘velocidad’ de carbonatación con el aumento de la resistencia, también se aprecia en las gráficas cierta dispersión en los datos, indicativa de que la resistencia a compresión no determina por sí sola la resistencia a la carbonatación, sino que otras variables también influyen en el comportamiento frente a la carbonatación de los hormigones. Dividiendo los hormigones por grupos con el mismo porcentaje de adiciones y con el mismo tipo de adiciones, se encuentran también relaciones de la forma  $k = a \cdot R^b$  en todos los casos. Realizando los ajustes lineales a la forma logarítmica de la función se obtienen los coeficientes de la **Tabla 31**.

Tabla 31. Coeficientes de los ajustes lineales  $k$  vs  $R$  compresión.

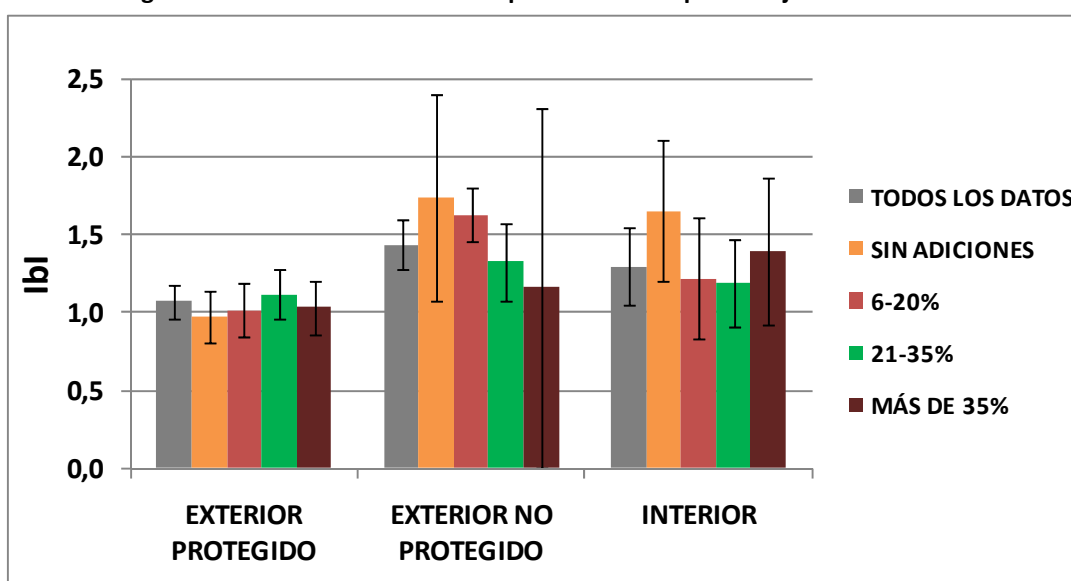
	Exterior protegido			Exterior no protegido			Interior		
	b	log(a)	$R^2$	b	log(a)	$R^2$	b	log(a)	$R^2$
Sin adiciones	-0,97	2,22	0,943	-1,74	3,01	0,777	-1,66	2,97	0,872
6-20%	-1,02	2,28	0,829	-1,63	2,92	0,929	-1,22	2,42	0,581
21-35%	-1,12	2,47	0,889	-1,33	2,52	0,828	-1,19	2,40	0,753
Más de 35%	-1,04	2,47	0,903	-1,16	2,39	0,715	-1,40	3,01	0,682
Caliza	-0,89	2,15	0,994	-1,35	2,63	0,819	-1,57	2,78	0,942
Varias	-1,02	2,28	0,987	-1,61	2,90	0,987	-1,36	2,71	0,955
Puzolana	-0,86	2,18	0,963	-1,30	2,48	0,995	-0,83	1,98	0,555
Ceniza	-1,19	2,49	0,998	-1,63	2,86	0,973	-1,01	2,14	0,736
Escoria	-1,22	2,68	0,789	-1,48	2,78	0,742	-1,68	3,30	0,644

La mayoría de los ajustes obtenidos por grupos son mejores que los de todos los datos juntos. En la **Figura 170** se representan los valores absolutos de  $b$  para los grupos de hormigones con diferentes porcentajes de adiciones, así como el valor obtenido del ajuste del conjunto de todos los datos. En la **Figura 171** se representan los valores absolutos de  $b$  para los grupos con

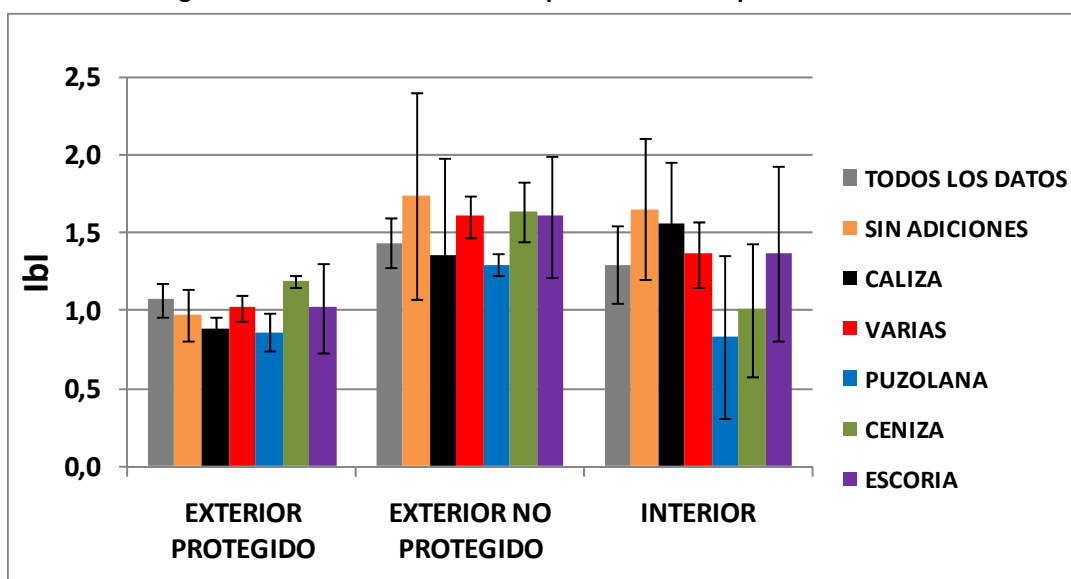
diferentes tipos de adiciones. Los hormigones fabricados con cementos sin adiciones se incluyen en ambas figuras. El hormigón fabricado con cemento CEM IV-B (V) 32,5N, fabricado con 45-64% de adiciones varias, principalmente ceniza volante, se incluye en el grupo de más de 35% de adiciones (**Figura 170**), pero no en el de ceniza ni en el de adiciones varias, ya que en ninguno de éstos se ajusta bien a los demás datos (**Figura 171**).

A la vista de las gráficas de las **Figuras 170 y 171** y de los datos de la **Tabla 31** puede concluirse que existe cierta variabilidad en la dependencia de  $k$  con la resistencia a compresión en función del tipo y la cantidad de adiciones del cemento. De los tres ambientes, en el exterior protegido es donde menos se aprecia esta variabilidad. En este ambiente es donde se dan las condiciones más homogéneas y óptimas para el avance del frente de carbonatación, como se explica más adelante.

**Figura 170. Valores absolutos de  $b$  para diferentes porcentajes de adiciones.**



**Figura 171. Valores absolutos de  $b$  para diferentes tipos de adiciones.**





De estos datos y ajustes se deduce que las propiedades mecánicas del hormigón, relacionadas con la porosidad y permeabilidad del mismo, condicionan su durabilidad. Altas resistencias a compresión dan lugar a bajas permeabilidades y, consecuentemente, a altas resistencias a la penetración de agresivos. Además del ambiente de exposición, la composición del cemento también condiciona la relación entre  $k$  y  $R$ . A continuación se analiza con detalle la dependencia entre  $k$  y el tipo de cemento utilizado en la fabricación del hormigón.

#### **5.1.1.2. Composición del cemento. Porcentaje y naturaleza de las adiciones**

La composición química del cemento condiciona la microestructura de la pasta de cemento ya que determina la cantidad y la composición de las fases hidratadas que se forman al mezclar el cemento y el agua. Dado que en el proceso de carbonatación se produce primero la difusión del  $\text{CO}_2$  a través de los poros y después la reacción con las fases hidratadas, es lógico pensar que la microestructura de la pasta de cemento y, en concreto, la composición del cemento que da lugar a esa microestructura, influyan de manera muy importante en el avance del frente de carbonatación. En este apartado se analiza la relación entre las  $k$  de carbonatación de los hormigones y la naturaleza de los cementos utilizados para su fabricación, en primer lugar, en relación a la cantidad de  $\text{CaO}$  en los cementos y, a continuación, respecto al porcentaje y a la naturaleza de las adiciones.

##### **Cantidad de $\text{CaO}$**

El contenido en  $\text{CaO}$  de los cementos es fundamental puesto que el carbonato cálcico que se forma como resultado de la carbonatación proviene de los compuestos hidratados de calcio, es decir, el porcentaje de  $\text{CaO}$  da una idea de la cantidad de material carbonatable disponible en el material derivado del cemento. Las relaciones entre  $\text{CaO}$  y  $k$  se representan por separado para los dos tipos de hormigón y no juntas, como se ha hecho para la dependencia con la resistencia a compresión. Esto es debido a que una misma cantidad de  $\text{CaO}$  da lugar a dos hormigones de diferente resistencia mecánica, dependiendo de la dosificación de cemento, agua y áridos. Para poder evaluar el efecto de la cantidad de  $\text{CaO}$  en el cemento en la  $k$  de carbonatación es necesario separarlo del correspondiente a la resistencia mecánica.

En los hormigones de tipo edificación se ha encontrado una relación del tipo  $k = a \cdot (\% \text{CaO})^b$  en los tres ambientes para todos los datos. En las **Figuras 172-174** se representan, en escala logarítmica, los datos correspondientes al exterior no protegido, exterior protegido e interior, respectivamente, así como los valores obtenidos de los ajustes. Igual que en las relaciones con la resistencia a compresión, se han realizado ajustes lineales a partir de la forma logarítmica  $\log(k) = \log(a) + b \cdot \log(\% \text{CaO})$ .

En los tres ambientes se aprecia claramente la tendencia de disminución de la ‘velocidad de carbonatación’ con el aumento del porcentaje de  $\text{CaO}$ . Los valores absolutos de los parámetros  $b$  en los ambientes exteriores son 2,55 en el no protegido y 2,56 en el protegido, mientras que en el interior este valor es 4,29, lo cual hace que en este ambiente la pendiente sea también mayor.

En las **Figuras 175-177** se representan las relaciones entre las  $k$  de los hormigones de tipo obra civil y las cantidades de  $\text{CaO}$  de los correspondientes cementos para los tres ambientes, exterior no protegido, exterior protegido e interior, respectivamente.

Figura 172.  $k$  vs % CaO en hormigones de edificación en exterior protegido.

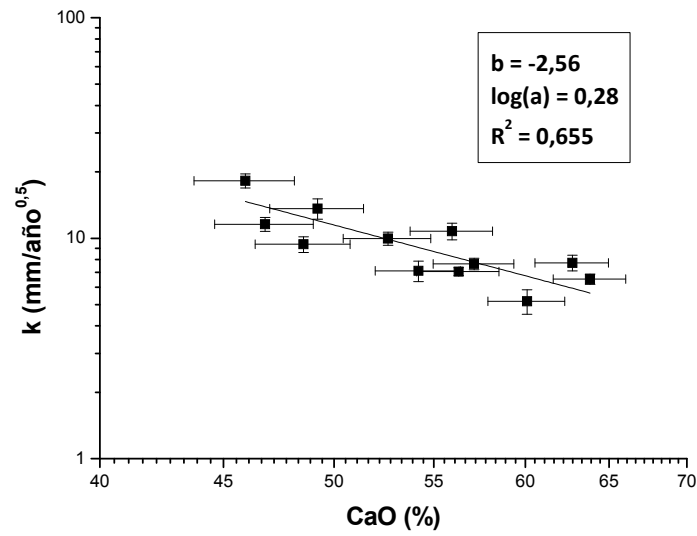


Figura 173.  $k$  vs % CaO en hormigones de edificación en exterior no protegido.

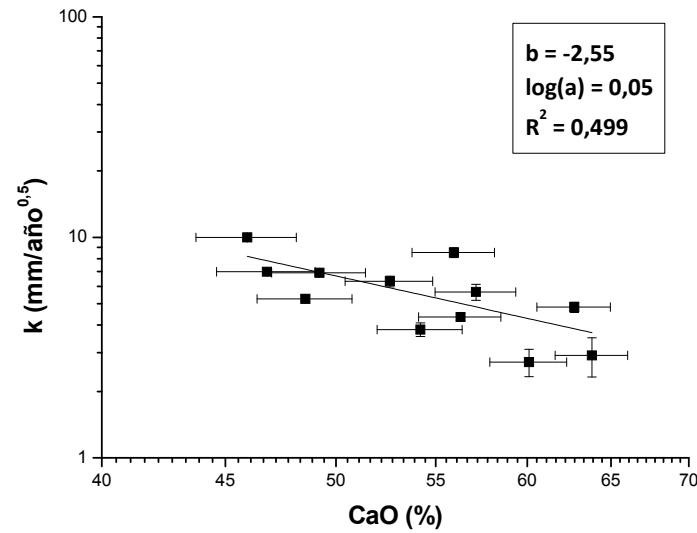


Figura 174.  $k$  vs % CaO en hormigones de edificación en interior.

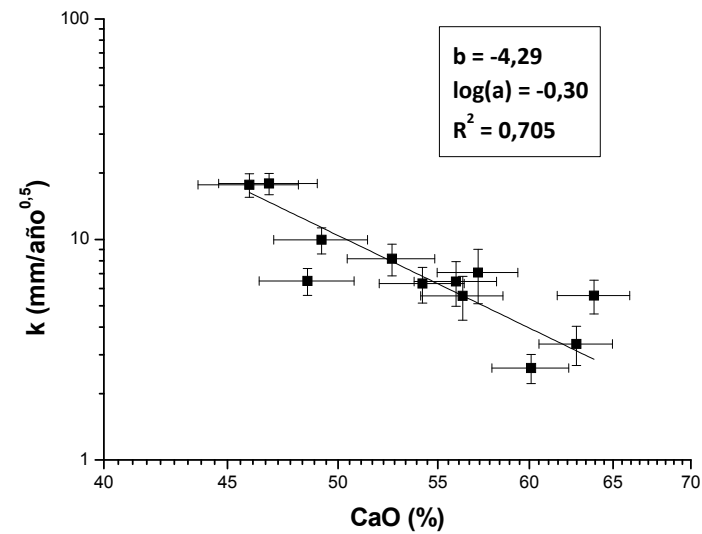
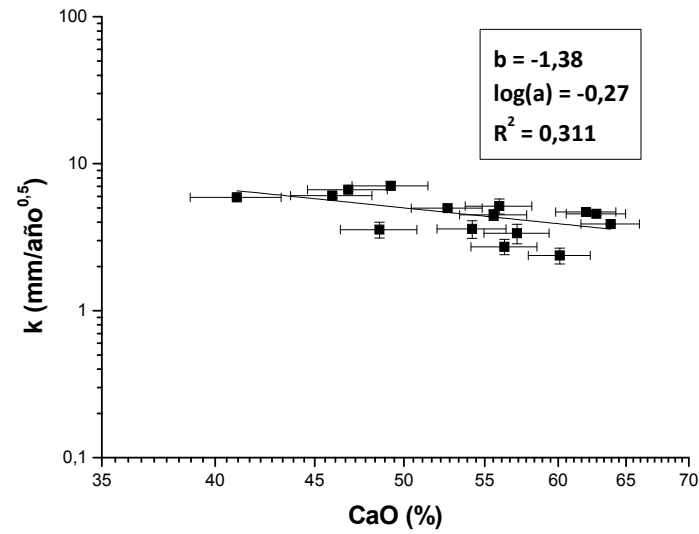
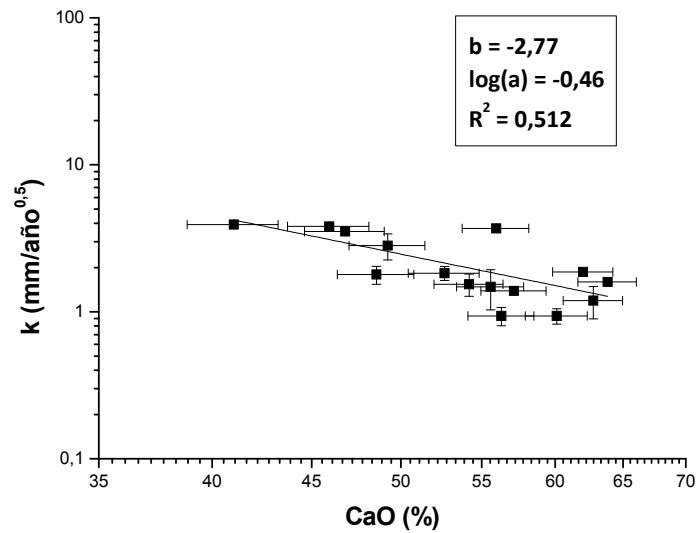
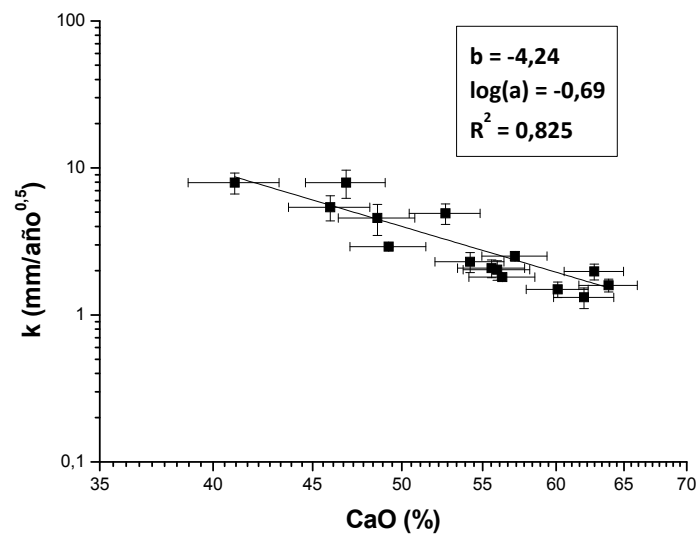
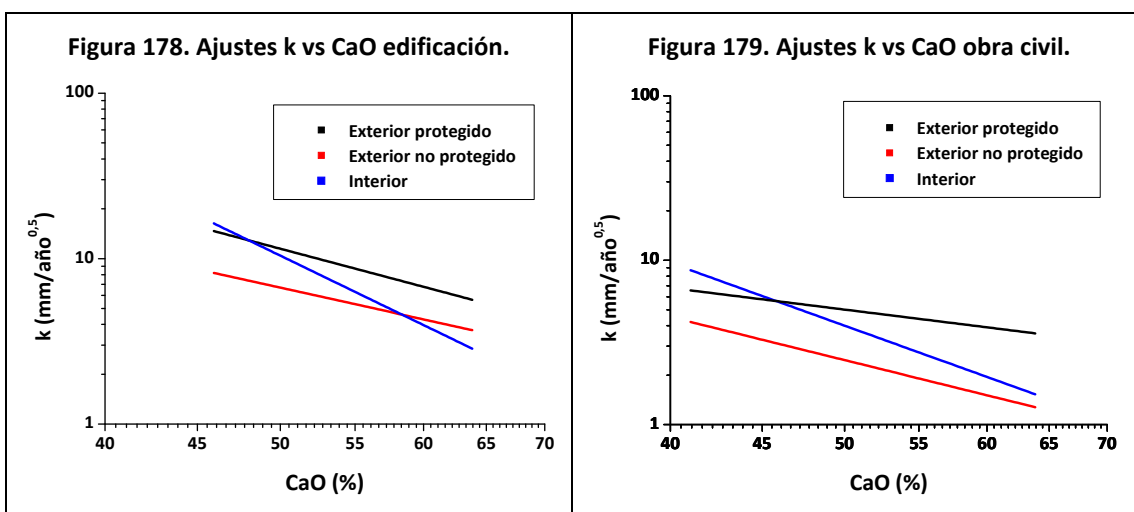


Figura 175.  $k$  vs % CaO en hormigones de obra civil en exterior protegido.Figura 176.  $k$  vs % CaO en hormigones de obra civil en exterior no protegido.Figura 177.  $k$  vs % CaO en hormigones de obra civil en interior.

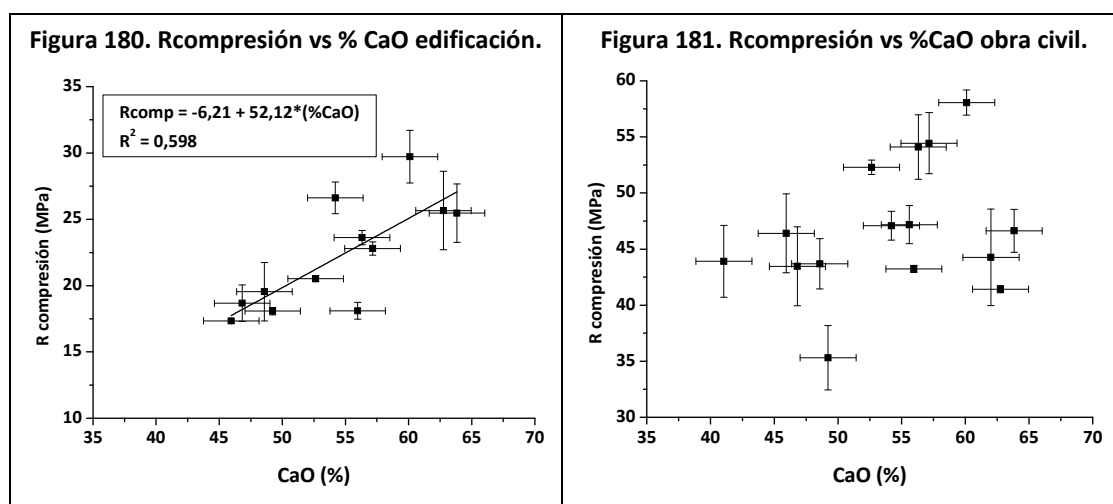
Igual que ocurre en los hormigones tipo edificación, en el ambiente interior el valor del exponente  $b$  de los ajustes de los hormigones tipo obra civil, 4,24, es mayor que el de los exteriores, 1,38 en el protegido y 2,77 en el no protegido. En este caso, el ajuste de los datos del exterior protegido no es tan bueno como los demás, presentando un  $R^2$  inferior a 0,4.

En las Figuras 178 y 179 se representan las rectas obtenidas de los ajustes para ambos tipos de hormigón. Como puede observarse, la recta correspondiente al exterior protegido se encuentra por encima de las otras dos en prácticamente todo el rango de porcentajes de CaO en ambos tipos de hormigones. Igual que ocurre en las dependencias con la resistencia a compresión, aunque las pendientes en los ambientes exteriores sean similares e inferiores a las del interior, un mismo valor de CaO y/o de resistencia se corresponderá siempre con valores mayores de  $k$  en el exterior no protegido que en los otros dos ambientes en los rangos considerados.



Puesto que las relaciones obtenidas entre la ‘velocidad’ de carbonatación y la resistencia a compresión presentan similitudes con las correspondientes al porcentaje de CaO, conviene aclarar la relación que existe entre ambos parámetros y si uno determina al otro. En las Figuras 180 y 181 se representan las resistencias a compresión de los hormigones de ambos tipos en función de las cantidades de CaO en los cementos.

En los hormigones tipo edificación se encuentra una relación lineal entre la resistencia a compresión y la cantidad de CaO del cemento. El dato por debajo de la recta de ajuste corresponde al cemento con adición de caliza, de ahí que tenga mayor cantidad de CaO para una menor resistencia. Los dos puntos por encima de la recta corresponden al único cemento con resistencia 52,5 y al cemento compuesto CEM II/B-M 42,5N con adiciones de ceniza y escoria. Realizando el ajuste sin el punto correspondiente al cemento con caliza, por la razón indicada, y al de resistencia 52,5, se obtiene una pendiente ligeramente inferior y un valor de  $R^2$  de 0,75.



En los hormigones tipo obra civil no se encuentra relación aparente entre la resistencia a compresión y el contenido el CaO. Estos hormigones fueron fabricados utilizando diferentes cantidades de aditivo superfluidificante con el objetivo de conseguir en todos ellos consistencias aceptables. Es decir, puesto que el aditivo modifica las propiedades mecánicas del hormigón, el hecho de haber añadido aditivo hace que las resistencias a compresión no estén directamente relacionadas con la composición del cemento, como sí ocurre en el caso de los hormigones tipo edificación, donde no se utilizó aditivo.

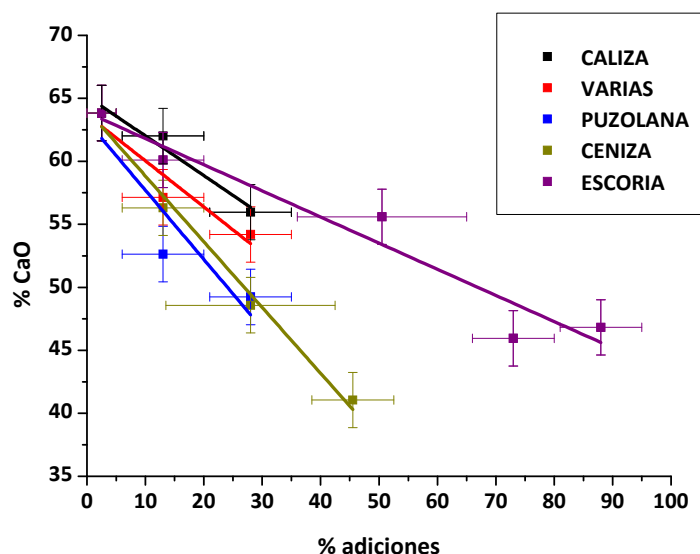
De lo indicado se deduce que en los hormigones de tipo edificación fabricados sin aditivo existe una relación lineal entre la resistencia a compresión y el porcentaje de CaO en el cemento para todos los hormigones fabricados con cementos de resistencia 32,5 y 42,5 que no contengan cantidades de caliza superiores al 5%. En los hormigones de tipo obra civil esta relación no puede establecerse de forma tan clara a causa del efecto que tiene el aditivo en la modificación de las propiedades mecánicas. A pesar de esta diferencia, en ambos tipos de hormigón es posible relacionar las 'velocidades' de carbonatación con las cantidades de CaO en los cementos. El inconveniente de estas relaciones frente a las encontradas con las resistencias a compresión es el hecho de que un mismo cemento puede dar lugar a hormigones diferentes, de forma que para usar la relación entre  $k$  y el porcentaje de CaO es necesario conocer si el hormigón es de tipo edificación o de obra civil. En el caso de la resistencia, las relaciones obtenidas son válidas para todos los hormigones con resistencias entre 15 y 70 MPa.

### Porcentaje y naturaleza de las adiciones

En cuanto al efecto de las adiciones, éstas modifican tanto la composición del cemento como la de las fases hidratadas. Los cementos con adiciones contienen siempre menores cantidades de CaO que aquéllos sin adiciones. La disminución del porcentaje de CaO con la cantidad de adiciones varía en función de la naturaleza de las mismas. Es decir, un mismo porcentaje de adiciones puede corresponderse con varios porcentajes de CaO dependiendo de qué tipo de adición se trate. En la **Figura 182**, donde se representan los porcentajes de CaO en función de los de adiciones, se aprecia este hecho. Los puntos de la representación gráfica corresponden al valor medio del porcentaje de adiciones que puede contener cada cemento; las barras de error indican los límites superior e inferior de estos porcentajes. Considerando cada adición por separado se encuentra una relación lineal entre el porcentaje de CaO y el de adiciones. Las

pendientes y los términos independientes de estas rectas se encuentran en la **Tabla 32**. En todas las rectas se ha incluido el punto correspondiente al cemento CEM I 42,5R sin adiciones.

**Figura 182. % CaO vs % adiciones todos los cementos.**



**Tabla 32. Coeficientes de los ajustes lineales % CaO - % adiciones.**

	Término independiente (%CaO)	Pendiente (%CaO/%adiciones)	R <sup>2</sup>
CALIZA	65	-0,32	0,961
VARIAS	64	-0,37	0,900
PUZOLANA	63	-0,55	0,848
CENIZA	64	-0,52	0,988
ESCORIA	64	-0,21	0,939

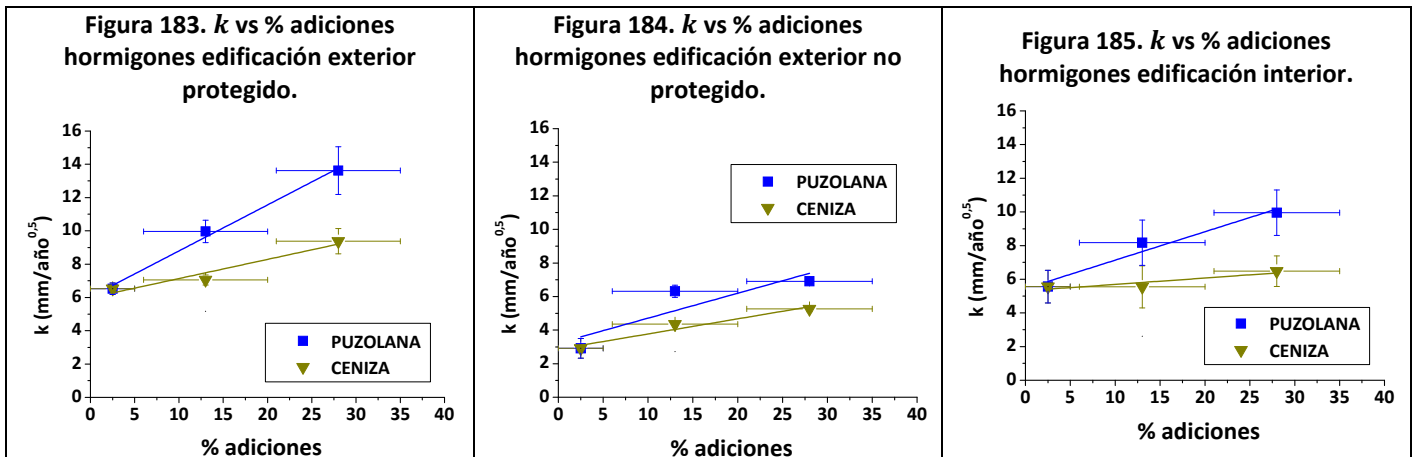
La disminución del porcentaje de CaO con las adiciones es más pronunciada en los cementos con puzolana y con ceniza. A continuación, los de ceniza y caliza presentan pendientes similares y, por último, aquéllos con escoria, además de abarcar el mayor rango de valores tanto de CaO como de adiciones, son los de menor pendiente.

Entre la resistencia a compresión y el porcentaje de adiciones no se ha encontrado una relación ni para los hormigones de tipo edificación ni para los de tipo civil. Un mismo porcentaje de adiciones puede dar lugar a hormigones de diferentes resistencias incluso utilizando la misma dosificación. La contribución de las adiciones a la resistencia del hormigón depende de la naturaleza de las mismas en mayor medida que de su proporción en el cemento. En probetas con el mismo tipo de adiciones, aunque se observa mayor resistencia en hormigones con menor porcentaje de adiciones del cemento, las diferencias no son significativas y existen excepciones.

A la vista de las relaciones anteriores, sería de esperar que también la relación entre la cantidad de adiciones y las 'velocidades'  $k$  de carbonatación dependa del tipo de adiciones de

que se trate, es decir, que no exista una relación entre ambas variables que englobe a todos los cementos. Después de analizar la relación entre  $k$  y el porcentaje de adiciones para cada tipo de hormigón, para cada ambiente y para cada grupo de adiciones, se ha encontrado que en determinados grupos ambas variables son directamente proporcionales mientras que en otros no existe relación aparente entre ellas, lo que viene a confirmar lo anteriormente señalado.

En los hormigones tipo edificación fabricados con cementos con puzolana y con ceniza se observa esta relación lineal en los tres ambientes (**Figuras 183-185**). Los parámetros de los ajustes lineales se encuentran en la **Tabla 33**. Las pendientes de las rectas correspondientes a los hormigones con puzolana son en los tres ambientes mayores que las de los hormigones con ceniza, es decir, el aumento del porcentaje de adiciones de puzolana supone un mayor aumento en la  $k$  que el mismo aumento de adiciones de ceniza. En los hormigones con escoria y con adiciones varias no se encuentra relación entre el aumento del porcentaje de las mismas y la  $k$ . Los únicos hormigones fabricados con cemento con adiciones que presentan menor  $k$  que los sin adiciones son los fabricados con 6-20% de escoria, es decir, con cemento CEM II/A-S 52,5N. No se han considerado los hormigones con caliza ya que el porcentaje de adición solo variaba entre 20-35%.

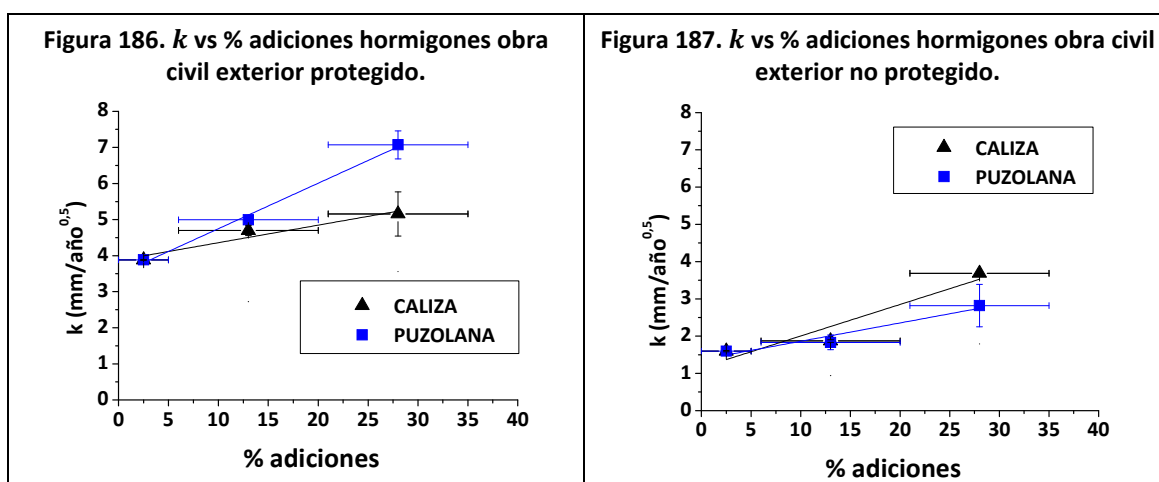


**Tabla 33. Coeficientes ajuste lineal  $k$  - % adiciones hormigones edificación.**

		Término independiente (mm/año <sup>0.5</sup> )	Pendiente ((mm/año <sup>0.5</sup> )/%adiciones)	R <sup>2</sup>
EXTERIOR PROTEGIDO	PUZOLANA	6,04	27,61	0,993
	CENIZA	5,99	11,51	0,940
EXTERIOR NO PROTEGIDO	PUZOLANA	3,23	14,86	0,780
	CENIZA	2,87	9,00	0,948
INTERIOR	PUZOLANA	5,44	16,88	0,957
	CENIZA	5,31	3,79	0,827

En los hormigones tipo obra civil se han encontrado relaciones lineales entre las  $k$  y los porcentajes de adiciones en los ambientes exteriores en las probetas con caliza y con puzolana (Figuras 186 y 187 y Tabla 34). En los hormigones con escoria, ceniza y adiciones varias no se ha encontrado una relación clara entre el porcentaje de adición y la ‘velocidad’ de carbonatación. Algunos de estos hormigones tipo obra civil fabricados con cemento con adiciones presentan menor  $k$  que los fabricados sin adiciones.

Los datos presentados confirman que la composición del cemento, que a su vez condiciona la formación y las cantidades relativas de las fases hidratadas, influye directamente en las velocidades de carbonatación. Las adiciones, además de aportar más o menos CaO al cemento, contribuyen de manera diferente a las reacciones de hidratación en función de su naturaleza. La escoria, una vez activada la reacción hidráulica, forma portlandita y C-S-H. La ceniza y la puzolana, sin embargo, solo forman C-S-H por reacción puzolánica con el agua y el ion  $\text{Ca}^{2+}$ . Es por ello que, para profundizar en el conocimiento del proceso, se planteó la necesidad de evaluar el impacto que las cantidades de portlandita y C-S-H tienen en la ‘velocidad’ de carbonatación. En el apartado siguiente se discute la influencia de la portlandita y del agua de gel C-S-H, formados en las pastas, en las ‘velocidades’ de carbonatación.



**Tabla 34. Coeficientes ajuste lineal  $k$  - % adiciones hormigones obra civil.**

		Término independiente (mm/año <sup>0.5</sup> )	Pendiente ((mm/año <sup>0.5</sup> )/%adiciones)	R <sup>2</sup>
EXTERIOR PROTEGIDO	CALIZA	3,87	4,87	0,932
	PUZOLANA	3,49	12,60	0,995
EXTERIOR NO PROTEGIDO	CALIZA	1,16	8,46	0,911
	PUZOLANA	1,37	4,92	0,943



### 5.1.1.3. Cantidades de portlandita y agua de gel C-S-H a 28 días

Las ‘velocidades’ de carbonatación se relacionan con las cantidades de portlandita de las pastas en algunos grupos de cementos con el mismo tipo de adiciones. En ellos, al aumentar el porcentaje de adiciones, disminuye la cantidad de portlandita y aumenta la  $k$  de carbonatación. Esto se cumple claramente para los hormigones tipo edificación fabricados con porcentajes de adiciones del 6 al 35% de puzolana y ceniza volante en los tres ambientes (Figuras 188-190 y Tabla 35). Es decir, se encuentran dependencias entre los mismos grupos de hormigones que las encontradas en el apartado anterior, entre las  $k$  y el porcentaje de adiciones. También en este caso los valores absolutos de las pendientes de las rectas correspondientes a hormigones con adiciones de puzolana son mayores que las de los hormigones con ceniza volante, indicando que el aumento de la  $k$  al ir disminuyendo la portlandita es más significativo en los hormigones con puzolana.

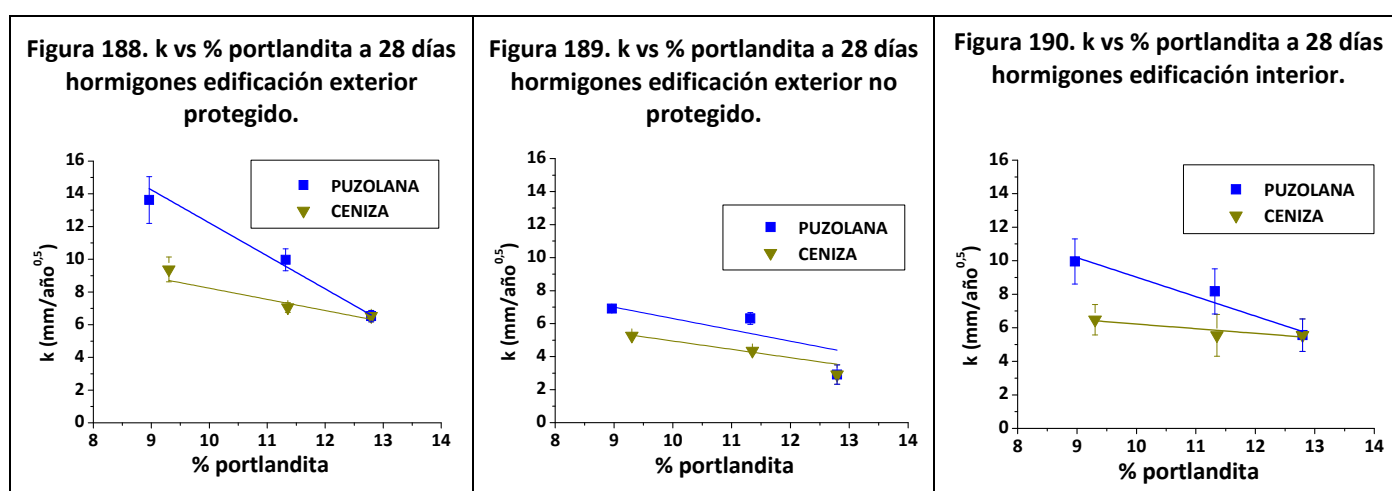
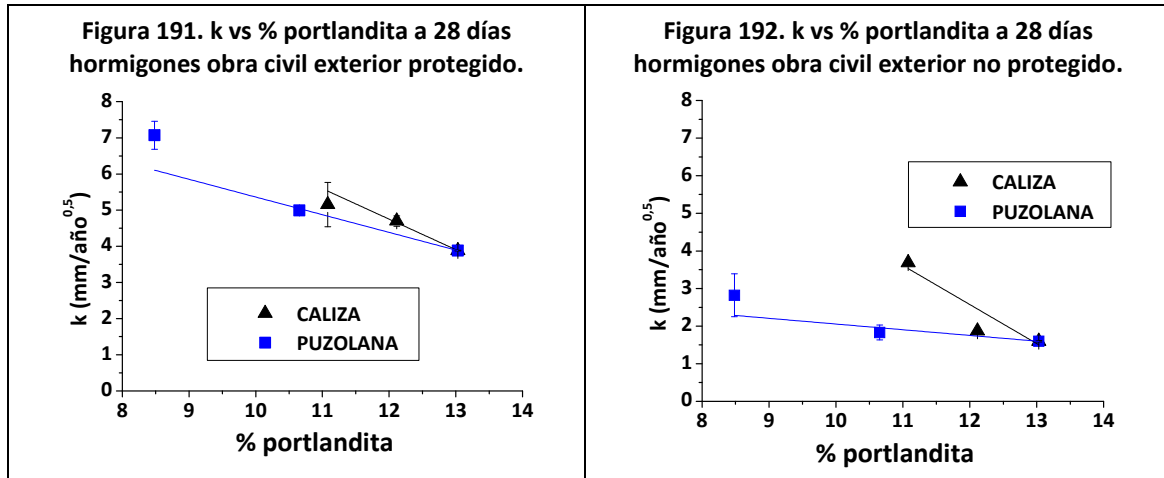


Tabla 35. Coeficientes ajuste lineal  $k$  - % portlandita a 28 días hormigones edificación.

		Término independiente (mm/año <sup>0,5</sup> )	Pendiente ((mm/año <sup>0,5</sup> )/%portlandita)	R <sup>2</sup>
EXTERIOR PROTEGIDO	PUZOLANA	32,4	-201,9	0,984
	CENIZA	15,1	-68,3	0,843
EXTERIOR NO PROTEGIDO	PUZOLANA	13,2	-68,7	0,685
	CENIZA	10,0	-50,5	0,942
INTERIOR	PUZOLANA	20,6	-116,1	0,954
	CENIZA	9,0	-27,6	0,877

En los hormigones tipo obra civil la disminución de la  $k$  de carbonatación al aumentar la cantidad de portlandita a los 28 días solo se cumple en los fabricados con porcentajes de adiciones del 6 al 35% de caliza y de puzolana en los ambientes exteriores (Figuras 191 y 192 y Tabla 36), es decir, en los mismos hormigones donde la  $k$  aumenta linealmente con la cantidad de adiciones. Aquí el valor absoluto de la pendiente es mayor en los hormigones con caliza que

en los de puzolana, lo cual indica que el aumento de la  $k$  al ir disminuyendo la portlandita es más significativo en los hormigones con caliza.



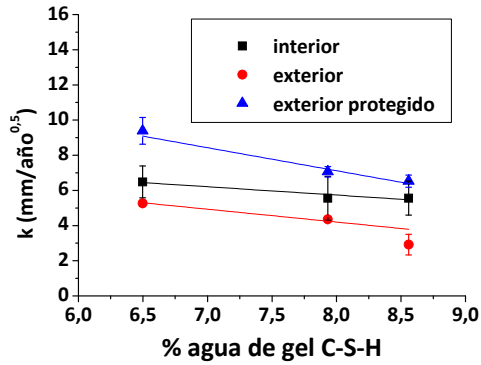
**Tabla 36. Coeficientes ajuste lineal  $k$  - % portlandita a 28 días hormigones obra civil.**

		Término independiente (mm/año <sup>0.5</sup> )	Pendiente ((mm/año <sup>0.5</sup> )/%portlandita)	R <sup>2</sup>
EXTERIOR PROTEGIDO	CALIZA	14,9	-84,4	0,988
	PUZOLANA	10,3	-49,0	0,981
EXTERIOR NO PROTEGIDO	CALIZA	15,0	-103,8	0,919
	PUZOLANA	3,6	-15,2	0,786

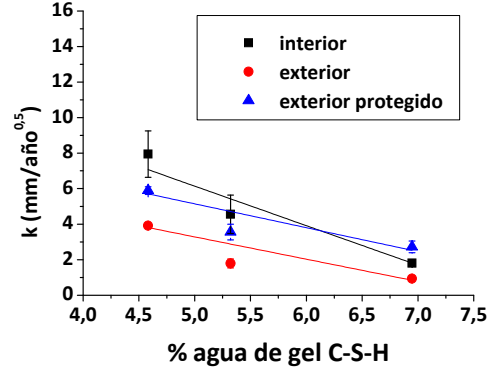
En cuanto a la relación entre las cantidades de agua de gel C-S-H y las  $k$  de carbonatación, solo en las probetas fabricadas con ceniza volante se observa una tendencia similar a la de la portlandita, es decir, mayor porcentaje de adiciones da lugar a menor cantidad de agua de gel y a mayor  $k$  de carbonatación. En las **Figuras 193 y 194** se representan los datos correspondientes a hormigones con ceniza volante, de tipo edificación y obra civil, respectivamente, en los tres ambientes. En los hormigones de tipo edificación se incluye el dato correspondiente al hormigón sin adiciones y mayor porcentaje de agua de gel C-S-H. En los hormigones de tipo obra civil, sin embargo, dado que el hormigón sin adiciones presenta una cantidad de agua de gel inferior a la del hormigón con 6-20% de adiciones de ceniza, no se incluye el dato del hormigón sin adiciones. En la **Tabla 37** se encuentran los datos de los ajustes lineales para ambos grupos de hormigones.

Analizando por último las cantidades totales de agua combinada, tanto en forma de portlandita como de gel C-S-H, se encuentran las mismas relaciones con  $k$  que las obtenidas para el agua de C-S-H, es decir, en los hormigones de edificación y obra civil fabricados con ceniza volante en los tres ambientes.

**Figura 193.  $k$  vs % agua de gel C-S-H hormigones edificación con ceniza volante.**



**Figura 194.  $k$  vs % agua de gel C-S-H hormigones obra civil con ceniza volante.**



**Tabla 37. Coeficientes ajuste lineal  $k$  - % agua de gel C-S-H hormigones con ceniza volante.**

		Término independiente (mm/año <sup>0,5</sup> )	Pendiente ((mm/año <sup>0,5</sup> )/%agua gel)	R <sup>2</sup>
EDIFICACIÓN	INTERIOR	9,5	-47,3	0,934
	EXTERIOR	10,0	-73,1	0,894
	EXTERIOR PROTEGIDO	17,6	-131,0	0,902
OBRA CIVIL	INTERIOR	17,3	-222,6	0,962
	EXTERIOR	9,6	-125,5	0,943
	EXTERIOR PROTEGIDO	11,9	-134,4	0,894

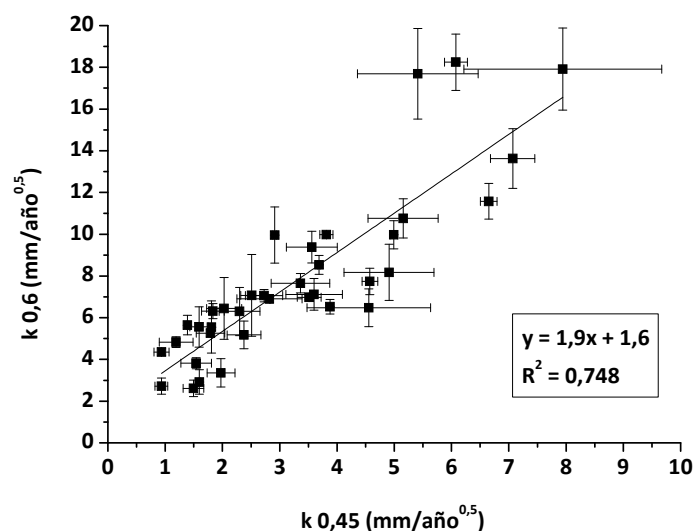
Las cantidades de portlandita y de agua de gel C-S-H de la pasta de cemento a los 28 días aportan cierta información comparativa sobre las ‘velocidades’ de carbonatación de los hormigones. Cementos con pequeñas cantidades de material hidratado, provenientes de cementos con altos porcentajes de adiciones, darán lugar a mayores ‘velocidades’ de carbonatación que otros con mayores cantidades de portlandita y de gel C-S-H, provenientes de cementos con menos adiciones. Conociendo el porcentaje de adiciones de un cemento y su naturaleza, así como el tipo de hormigón fabricado con él, el cálculo de las cantidades de portlandita y de agua de gel C-S-H, no aporta información sustancial para estimar mejor la ‘velocidad’ de carbonatación del hormigón.

#### 5.1.1.4. Relación a/c

Como ya se ha ido viendo a lo largo de los apartados anteriores, existen notables diferencias de comportamiento frente al avance del frente de carbonatación entre los hormigones tipo edificación y los de obra civil. Estas diferencias están motivadas, en primer lugar, por la dosificación y, en concreto, por la relación a/c, siendo en los primeros 0,6 y en los segundos 0,45.

Las ‘velocidades’ de carbonatación de los hormigones de mayor relación a/c son superiores en todos los casos, alrededor del doble, de las correspondientes a los de menor a/c. En la **Figura 195** se representan las  $k$  obtenidas en los hormigones de tipo edificación en los tres ambientes ( $k$  0,6) en función de las de los hormigones de obra civil fabricados con los mismos cementos ( $k$  0,45). Para los valores más bajos de  $k$ , la relación entre las ‘velocidades’ de ambos hormigones es cercana a 3. A medida que van aumentando las  $k$ , esta relación va reduciéndose hasta llegar a valores próximos a 2. Los datos que peor se ajustan a la recta corresponden a hormigones fabricados con cemento III/B 32,5N/SR con 66-80% de escoria. Esto se interpreta teniendo en cuenta que se trata de los únicos hormigones que, tanto en el exterior protegido como en el interior, al cabo de cuatro años presentaban toda la superficie de la probeta carbonatada, es decir, incolora después del ensayo de fenolftaleína.

**Figura 195.  $k$  edificación vs  $k$  obra civil.**



Para valores de relación a/c intermedios, entre 0,4 y 0,6, al aumentar la cantidad de cemento por metro cúbico de hormigón, disminuye la porosidad en la mayoría de los casos, lo cual hace que el acceso del  $\text{CO}_2$  al interior de la pasta o del hormigón sea más difícil. Es decir, a mayor a/c, menor resistencia a la penetración de la carbonatación. Relaciones a/c muy bajas pueden dar lugar a grados de hidratación muy pequeños y a porosidades muy altas, con el consiguiente favorecimiento de la carbonatación, es decir, el aumento de la ‘velocidad’ de carbonatación con la relación a/c solo es aplicable a relaciones a/c que garanticen hidrataciones aceptables.

En cuanto a las variaciones de las  $k$  con las variables estudiadas, en primer lugar se ha visto que las relaciones con la resistencia a compresión, para los tres ambientes considerados, son válidas para ambos tipos de hormigón. En las rectas de ajuste que relacionan el logaritmo de  $k$  con el logaritmo de la resistencia (**Figuras 166-168**), los valores de la gráfica de menor  $\log(R)$  y mayor  $\log(k)$  corresponden a los hormigones de mayor relación a/c, mientras que en el otro extremo se encuentran los de mayor  $\log(R)$  y menor  $\log(k)$ , es decir, los de menor relación a/c. Esto es debido a que cuanto menor sea la relación a/c, dentro de los límites aceptables, mayor será la resistencia a compresión y, consecuentemente, mayor será también la resistencia al avance del frente de carbonatación.

En las relaciones lineales halladas entre los logaritmos de  $k$  y los de los porcentajes de CaO se obtienen pendientes similares para ambos tipos de hormigón, pero diferentes términos independientes (**Figuras 178-179**), es decir, la misma cantidad de CaO da lugar a mayores  $k$  en los hormigones de mayor relación a/c. Las relaciones lineales encontradas entre  $k$  y los porcentajes de adiciones son diferentes para ambos tipos de hormigón y tanto las pendientes como los términos independientes de las rectas de los hormigones de menor a/c son inferiores a los correspondientes a las rectas de los hormigones de mayor a/c. En todas las relaciones estudiadas se aprecia la influencia de la relación a/c en la ‘velocidad’ de carbonatación; dentro de los márgenes que dan lugar a hidrataciones aceptables, al ir aumentando la relación a/c, aumenta también la evaporación durante el proceso de fraguado y endurecimiento, dando lugar a mayor formación de poros y permeabilidad de la pasta, con el consecuente aumento de la ‘velocidad’ de avance del frente de carbonatación.

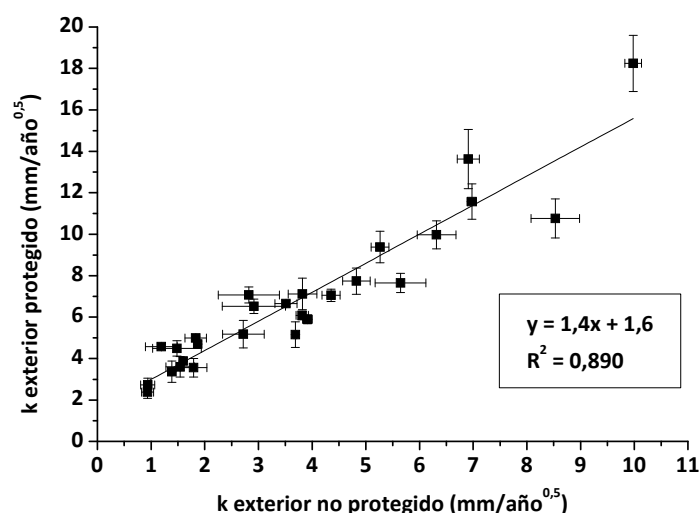
#### **5.1.1.5. Ambiente de exposición. Humedad relativa y concentración de CO<sub>2</sub>**

Como muestran los datos obtenidos, la influencia del ambiente de exposición en la ‘velocidad’ de carbonatación es determinante. Las relaciones entre  $k$  y algunos de los factores considerados, como la resistencia a compresión, el porcentaje de CaO en el cemento o la cantidad de adiciones, están condicionadas por la características del entorno donde esté situado el hormigón en cuestión, es decir, la dependencia del ambiente no se puede aislar de la de los demás factores. Tanto en el ambiente interior como en el exterior se producen variaciones de humedad considerables a lo largo del año, siendo éstas, en general, menores en el interior. En el ambiente exterior, además de la HR, es importante tener en cuenta el efecto de la lluvia que modifica considerablemente la humedad interna de los hormigones. Por otro lado, la concentración de CO<sub>2</sub> en el interior, debido a la presencia o no de personas, varía más que en el exterior, donde permanece prácticamente constante.

#### **Humedad relativa**

Como se ha visto en los resultados de carbonatación natural la profundidad de carbonatación, o el frente de cambio de pH, es mayor en las probetas protegidas de la lluvia que en las no protegidas, lo cual se interpreta como el bloqueo temporal de los poros a causa de la lluvia impidiendo el paso del CO<sub>2</sub>. En el exterior protegido, aunque las variaciones de la humedad ambiental son las mismas que en el no protegido, no se produce en ningún momento taponamiento de los poros que dificulte la difusión del CO<sub>2</sub>. En la **Figura 196** se representan las ‘velocidades’ de carbonatación en el exterior protegido en función de las del exterior no protegido para ambos tipos de hormigones. Como puede observarse, existe una relación lineal entre ambas. Dado que el término independiente de la recta es mayor que cero, la relación entre las  $k$  del exterior protegido y las del no protegido va disminuyendo al ir aumentando los valores, pasando de 3:1 para los valores más bajos de  $k$  a 1,6:1 para los más altos.

Figura 196. k exterior protegido vs k exterior no protegido.



En el ambiente interior, donde la HR media no alcanza el 40%, se encuentran las probetas con menores profundidades de carbonatación, pero también algunas con valores del orden de los encontrados en las del exterior protegido, donde la HR presenta un rango de variación más amplio y un valor medio de 57%. Esto puede interpretarse como que valores de HR inferiores al 50% dificultan las disoluciones del CO<sub>2</sub> y de las fases hidratadas del cemento y, también, como se verá más adelante, la mayor concentración de CO<sub>2</sub> favorece en determinadas circunstancias las reacciones de carbonatación.

En las carbonataciones realizadas a humedades constantes, su efecto en la profundidad de carbonatación se puede analizar de forma más directa. Tanto en las carbonataciones al 0,5 como al 100% de CO<sub>2</sub>, solo las probetas estabilizadas y carbonatadas a 53 y 65% de HR presentan dos zonas de diferente pH. A menores humedades la fenolftaleína indica pH superiores a 9 en todas las probetas, es decir, humedades constantes por debajo del 50% no permiten la bajada del pH del hormigón por debajo de 9 como resultado de la carbonatación.

### Concentración de CO<sub>2</sub>

La concentración de CO<sub>2</sub> de la atmósfera, junto con la humedad relativa, son los parámetros del ambiente más influyentes en el avance del frente de cambio de pH. En el ambiente interior, con mayor concentración de CO<sub>2</sub> y menor humedad relativa que en los exteriores, las 'velocidades' de carbonatación de algunos hormigones son menores que las correspondientes a las del exterior, y otras son del orden de las del exterior protegido. Es decir, el efecto combinado de la mayor concentración de CO<sub>2</sub> y de la menor HR en el interior dan lugar a un comportamiento de los hormigones respecto del avance del frente de cambio de pH más heterogéneo que en los exteriores. Puesto que en las carbonataciones naturales no es posible separar la influencia de la HR y de la concentración de CO<sub>2</sub>, se decidió realizar experimentos acelerados a HR constantes, algunos de cuyos resultados a continuación se discuten.

Como ya se ha dicho, en las carbonataciones al 0,5 y al 100% de CO<sub>2</sub> solo en las probetas carbonatadas a HR de 53 y 65% se observa un cambio de pH. La principal diferencia entre unas y otras es la tonalidad adquirida por la fenolftaleína en la zona 'carbonatada', es decir, el valor del pH en esa zona. En las probetas carbonatadas al 100% durante 24 horas y pulverizadas con

fenolftaleína, la zona exterior adquiere un tono rosa claro, indicando un pH alrededor de 8-9. En las carbonatadas al 0,5% de CO<sub>2</sub> durante 1 año la zona exterior aparece totalmente incolora después de pulverizar la fenolftaleína sobre ella, indicando un pH inferior a 8. En este caso, una concentración de CO<sub>2</sub> 200 veces mayor durante un tiempo 365 veces menor no da lugar a una mayor disminución del pH. En el proceso lento baja más el pH que en el rápido, es decir, aunque las cantidades de carbonato cálcico formadas en ambos procesos son similares, se permite mayor combinación y neutralización de OH<sup>-</sup> en el proceso lento con baja concentración de CO<sub>2</sub> que en el rápido con alta concentración.

El hecho de usar dos concentraciones tan diferentes, 0,5 y 100% de CO<sub>2</sub>, para carbonatar y estudiar el efecto de la humedad, ha permitido, por un lado, acelerar el proceso manteniendo los mecanismos de carbonatación natural con la concentración de 0,5% de CO<sub>2</sub>, y por otro, establecer el comportamiento en el límite superior, es decir, carbonatando de la forma más rápida posible con el 100% de CO<sub>2</sub>.

En cuanto a las carbonataciones con SCCO<sub>2</sub> y sus diferencias con las realizadas con CO<sub>2</sub> gas, uno de los aspectos más importantes es la influencia de la HR de estabilización previa a la carbonatación en la profundidad del frente de cambio de pH. En las probetas carbonatadas con SCCO<sub>2</sub> durante 24 horas el frente de cambio de pH, distinguible en todas ellas incluso antes de pulverizar fenolftaleína, disminuye a medida que aumenta la HR de estabilización. En las carbonatadas con 100% de CO<sub>2</sub> gas durante el mismo tiempo solo las estabilizadas entre 50 y 65% de HR presentan dos zonas de diferente coloración tras pulverizar sobre ellas la fenolftaleína. Las zonas ‘carbonatadas’ de las probetas sometidas a SCCO<sub>2</sub>, incoloras tras el ensayo de fenolftaleína, bajan el pH por debajo de las correspondientes a las probetas sometidas a carbonatación con gas, de color rosa claro después del ensayo. Por último, una característica especial del aspecto de algunas de las probetas carbonatadas con SCCO<sub>2</sub> es la existencia de islas carbonatadas de pH inferior a 8 dentro de zonas de pH superior a 9. La interpretación que puede explicar este fenómeno es que, en estos casos, el agua producida en la reacción con el SCCO<sub>2</sub> es posible que haya difundido hacia fuera, recombinándose para formar portlandita y así volver a subir el pH de zonas que rodean a las islas carbonatadas. La presencia o no de agua durante la carbonatación con SCCO<sub>2</sub> no parece tener influencia en el avance del frente de cambio de pH.

### **5.1.2. COMPARACIÓN DE LAS PREDICCIONES DE LOS MODELOS CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL FRENTE DE CAMBIO DE pH**

Se comparan en este apartado las predicciones del avance del frente de carbonatación, calculadas a partir de los modelos explicados en la introducción, con los resultados experimentales. En la primera parte se realizan predicciones considerando que se dispone de datos experimentales; en la segunda parte se predicen las profundidades sin ningún dato previo experimental y se comparan los resultados obtenidos; al final se discute cuáles son las variables más críticas en cada uno de los modelos y la conveniencia de su uso en función de la disponibilidad de datos que se tenga.

#### **5.1.2.1. Predicciones a partir de datos experimentales**

En este apartado se presenta la aplicación de seis modelos de predicción, algunos de los cuales se encuentran entre los más frecuentemente empleados, utilizando los valores de profundidad

de carbonatación medidos experimentalmente al cabo de un año como 'input' de los citados modelos para poder predecir profundidades a otras edades.

### **Modelo de la raíz cuadrada del tiempo**

De las 36 probetas de hormigón tipo edificación, consideradas para este ensayo, el modelo de la raíz del tiempo predice valores de profundidad del frente de pH correctos en la mitad de los casos, en los cuales el valor predicho se encuentra dentro del margen de error del valor experimental medido. De esas dieciocho probetas, diez son del exterior no protegido, dos del protegido y seis del interior. En las otras dieciocho probetas, donde el modelo no predice valores tan correctos, en la mayoría de los casos el modelo subestima el avance del frente con el tiempo. Solo en dos probetas del exterior el modelo predice valores superiores a los reales. De los tres ambientes, es en el exterior no protegido donde el modelo funciona más adecuadamente y en el protegido donde presenta más discrepancias.

En los hormigones tipo civil las predicciones a partir del dato experimental a un año se ajustan mejor que en los de edificación. En 31 de las 45, los valores calculados con el modelo se encuentran dentro de los márgenes de error de los valores experimentales. En la mayoría de las probetas del ambiente interior los valores calculados por el modelo son inferiores a los medidos experimentalmente, mientras que en los ambientes exteriores, el modelo sobrestima el avance del frente.

### **Modelo de Tuutti**

El modelo de Tuutti también considera la profundidad del frente de cambio de pH proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, de forma que las predicciones a cuatro años hechas a partir del dato experimental de un año son las mismas que las obtenidas usando el modelo anterior de la raíz cuadrada del tiempo.

### **Modelo de Bakker**

El modelo de Bakker considera que el frente de cambio de pH avanza proporcionalmente a la raíz cuadrada del tiempo durante el cual el hormigón está seco. Este tiempo efectivo se calcula sumando los períodos secos y restando el tiempo que tarda en secarse el hormigón después de un período húmedo. En el ambiente interior y en el exterior protegido los tiempos efectivos son los totales puesto que el hormigón no se moja. Para estos dos ambientes las predicciones a 4 años calculadas a partir del dato experimental de un año son las mismas que las obtenidas mediante el modelo de la raíz cuadrada del tiempo. Para el ambiente exterior no protegido de la lluvia las predicciones realizadas con el modelo de Bakker son ligeramente inferiores. El modelo de Bakker subestima aún más el avance del frente con el tiempo que el de la raíz cuadrada del tiempo para el ambiente exterior, es decir, en los hormigones tipo edificación las predicciones del modelo de Bakker se adecúan menos que las del de la raíz cuadrada del tiempo. En las de tipo civil las predicciones en el exterior son mejores que las del modelo de la raíz cuadrada del tiempo que sobrestima en la mayoría de los casos el avance del frente.

### **Modelo de Papadakis**

El modelo de Papadakis considera también que el frente de cambio de pH avanza proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, de forma que las predicciones a 4 años hechas a partir del dato experimental de 1 año coinciden con las del modelo de la raíz cuadrada del tiempo, con el de



Tuutti y con el de Bakker en ambientes protegidos de la lluvia.

### **Modelo de Castellote**

El modelo de Castellote es más sofisticado en su planteamiento matemático que los anteriores al estar formulado en coordenadas cilíndricas. Las predicciones realizadas con este modelo, que aparentemente son ligeramente superiores a las del modelo de la raíz cuadrada del tiempo, alrededor del 3%, una vez descontado el límite de error de la experimentación, son prácticamente las mismas que las del modelo de la raíz cuadrada.

En las probetas de hormigón tipo edificación, aunque el modelo también subestima las profundidades reales, lo hace en menor grado que el de la raíz cuadrada del tiempo y por ello se ajusta mejor a los datos experimentales. En el exterior no protegido de la lluvia es donde se obtienen mejores resultados.

En las probetas de hormigón tipo civil las diferencias entre los valores calculados con el modelo de Castellote y el de la raíz del tiempo son menores que en las de edificación, en general menores del 2%. Pero, dado que las predicciones del modelo de Castellote son ligeramente superiores y, puesto que el de la raíz sobrestima los valores reales, en este caso, el modelo de Castellote predice ligeramente por encima los valores obtenidos experimentalmente.

### **Modelo de Parrott**

La principal diferencia del modelo de Parrott, en cuanto a la proporcionalidad de la profundidad con el tiempo, es el exponente del tiempo, el cual depende de la humedad relativa. Para valores de HR de 45% el exponente es 0,5, es decir, coincidente con el modelo de la raíz cuadrada del tiempo. En los ambientes exteriores la humedad relativa media es del 57%, lo cual se traduce en un exponente igual a 0,52. Este valor del exponente da lugar a valores ligeramente superiores de las predicciones obtenidas con el exponente de 0,5, aproximadamente un 2% mayores. En el ambiente interior la humedad relativa media del 38% se corresponde con un exponente de 0,47 y con estimaciones de la profundidad a los cuatro años un 4% menores de las del modelo de la raíz.

Como ya se ha dicho, en general, el modelo de la raíz subestima los valores a los cuatro años en los hormigones tipo edificación. Con el modelo de Parrott se mejoran las predicciones del exterior y empeoran las del interior. En los hormigones tipo civil las predicciones del modelo de Parrott para los ambientes exteriores son ligeramente peores que las del modelo de la raíz cuadrada, ya que sobrestiman un poco más los valores, mientras que en el interior mejoran.

El análisis de los modelos se ha realizado para todos los hormigones estudiados. En las **Figuras 197 y 198** se representan los datos correspondientes a los hormigones fabricados con cemento sin adiciones CEM I 42,5R tipo edificación y obra civil. Como puede observarse las diferencias entre las predicciones de los seis modelos son mínimas en comparación con los rangos de error de los valores experimentales. De los seis casos presentados en estas gráficas los modelos predicen valores correctos, dentro del margen de error experimental, en cinco de ellos.

Figura 197. Predicciones a 4 años hormigones edificación CEM I 42,5R.

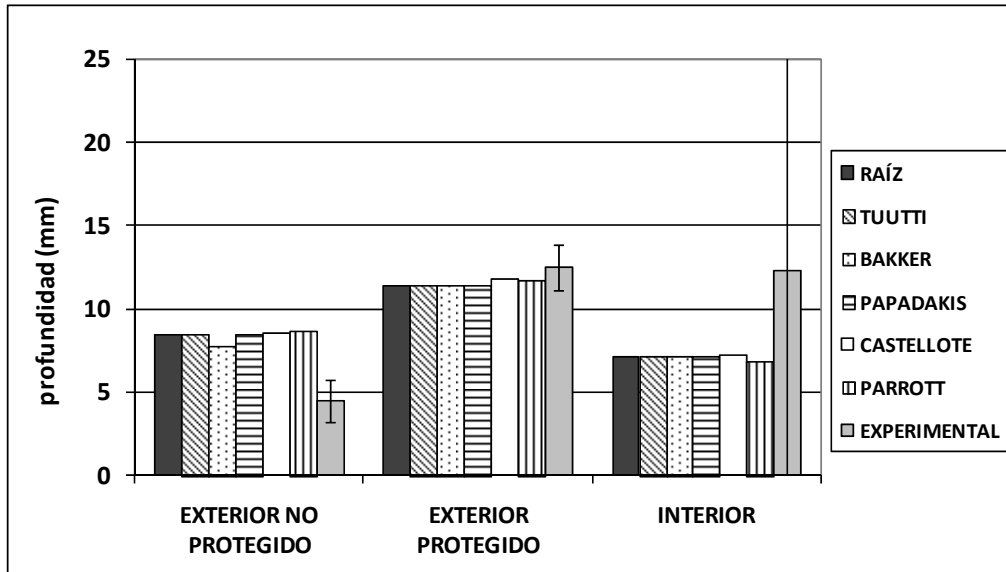
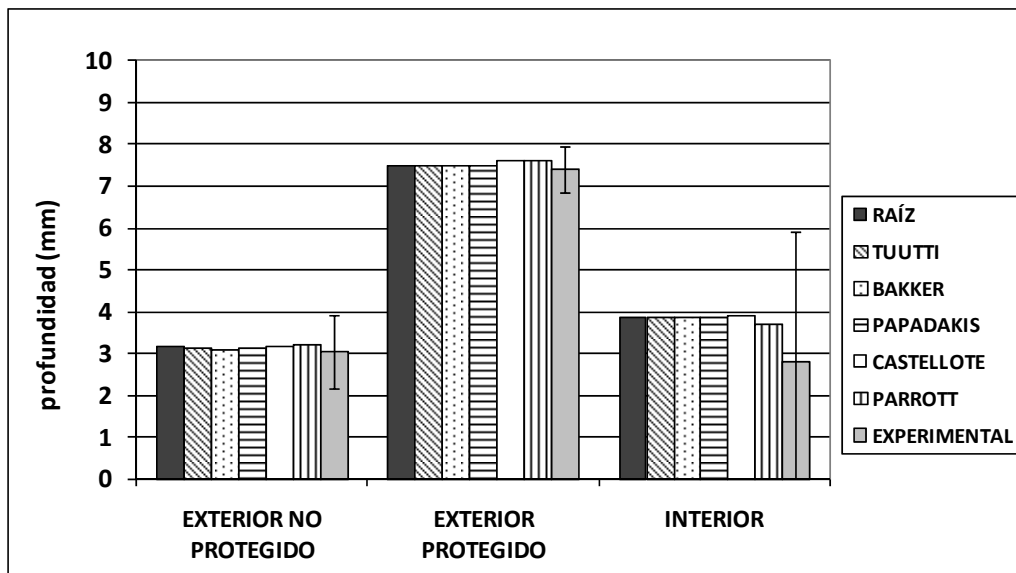


Figura 198. Predicciones a 4 años hormigones obra civil CEM I 42,5R.



#### 5.1.2.2. Predicciones sin datos experimentales

En este apartado se calculan las predicciones de las profundidades de carbonatación a uno y cuatro años de los hormigones fabricados con cementos sin adiciones sin tener en cuenta ningún dato experimental previo. El modelo de la raíz cuadrada del tiempo no se incluye aquí puesto que para poder utilizarlo es necesario o bien tener medidas experimentales previas o bien estimar la constante de proporcionalidad  $k$  a partir de datos de la bibliografía. Tampoco se incluye el modelo de Castellote ya que para poder calcular el coeficiente de difusión del  $\text{CO}_2$ , es necesario disponer de valores experimentales previos.

#### Modelo de Tuutti

Comparando los valores obtenidos en los hormigones fabricados con cementos sin adiciones, tanto tipo edificación como civil, con los medidos experimentalmente, en el interior y en el

exterior no protegido el modelo predice valores mayores que los reales, mientras que en el exterior protegido ocurre lo contrario. En la mayoría de los casos el modelo predice mucho mejor los valores a un año que a cuatro. Las diferencias entre los valores predichos y los experimentales, una vez considerados los márgenes de error, no superan en ningún caso los 4 mm.

### Modelo de Bakker

Los valores predichos por el modelo de Bakker para los ambientes interior y exterior protegido de la lluvia son iguales que los obtenidos con el modelo de Tuutti. En el exterior no protegido de la lluvia el modelo de Bakker predice valores ligeramente inferiores al del Tuutti, siendo las diferencias entre ambos inferiores a los márgenes de error experimentales, es decir, ambos modelos predicen valores muy similares.

### Modelo de Papadakis

Los valores que se obtienen con este modelo son inferiores a los obtenidos usando el modelo de Tuutti en todos los casos; Papadakis predice mejor las profundidades de los hormigones situados en el interior que las de los hormigones del exterior.

### Modelo de Parrott

Los valores obtenidos para los hormigones del interior son inferiores a los calculados con el modelo de Tuutti, es decir más cercanos a los datos experimentales. En los hormigones del exterior protegido de la lluvia las predicciones de Parrott son superiores a las de Tuutti y más parecidas a los valores experimentales. En el exterior no protegido las predicciones de Parrott son también mayores que las de Tuutti, estando en este caso más alejadas de los valores medidos.

En las **Figuras 199-204** se representan las predicciones teóricas de profundidad de carbonatación de los cuatro modelos mencionados, calculadas sin datos experimentales. Se representan también los datos experimentales medidos en los hormigones tipo edificación (**Figuras 199-201**) y tipo obra civil (**Figuras 202-204**) fabricados con cemento sin adiciones CEM I 42,5R.

**Figura 199. Predicciones hormigón edificación CEM I 42,5R interior.**

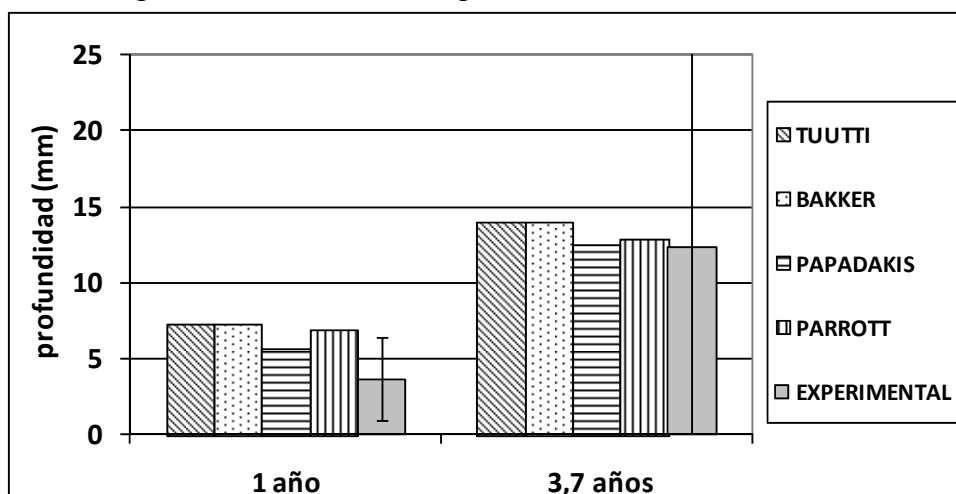


Figura 200. Predicciones hormigón edificación CEM I 42,5R exterior no protegido.

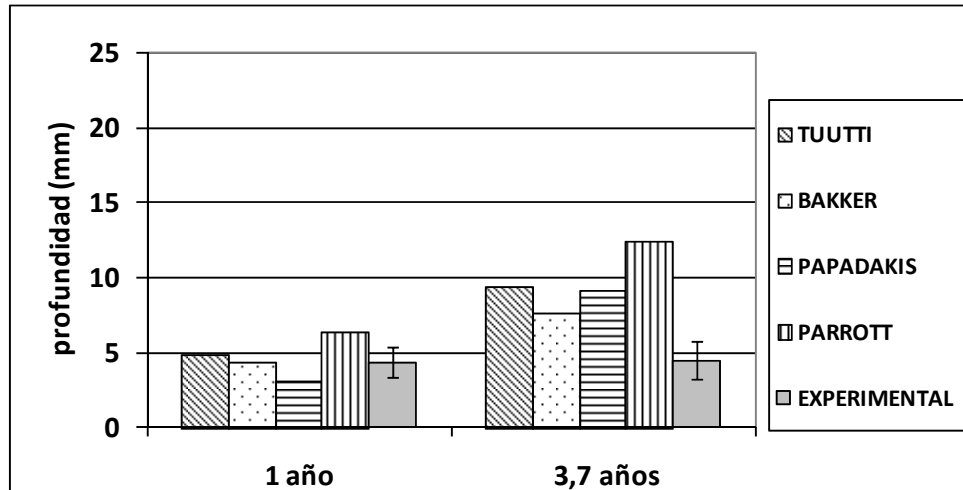


Figura 201. Predicciones hormigón edificación CEM I 42,5R exterior protegido.

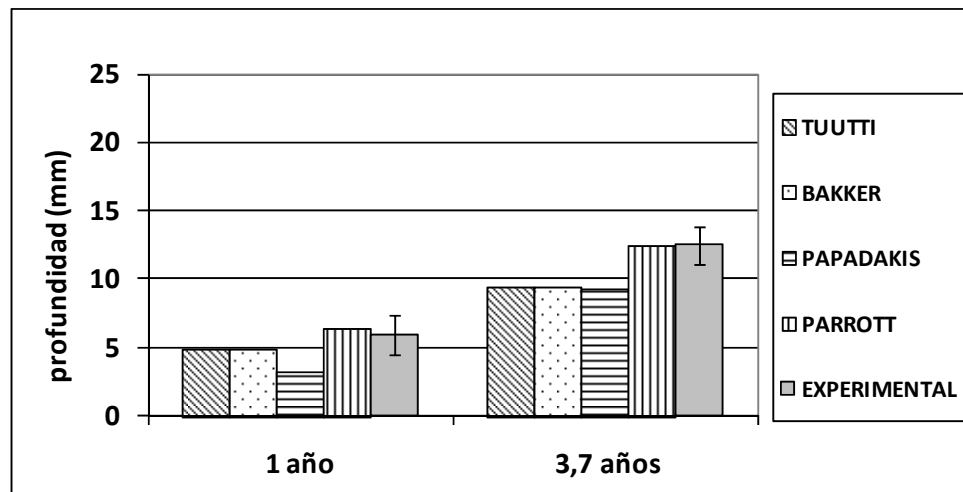


Figura 202. Predicciones hormigón obra civil CEM I 42,5R interior.

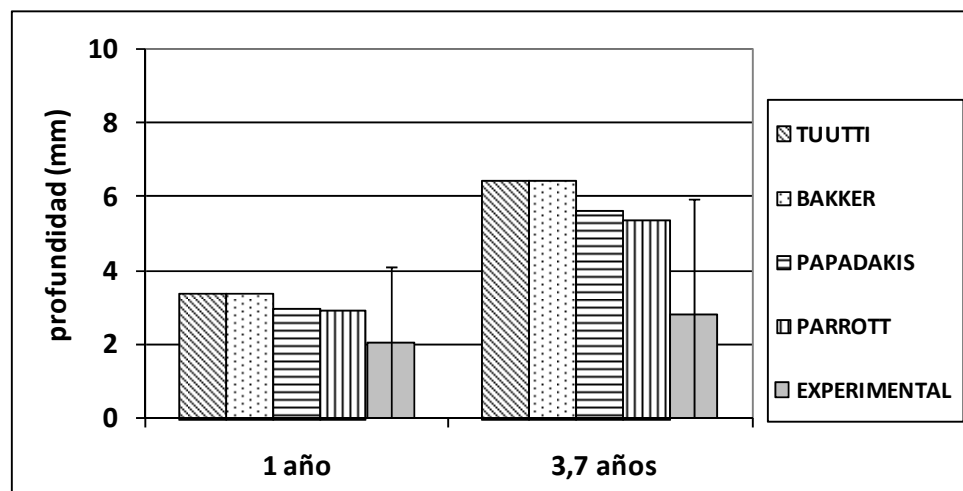


Figura 203. Predicciones hormigón obra civil CEM I 42,5R exterior no protegido.

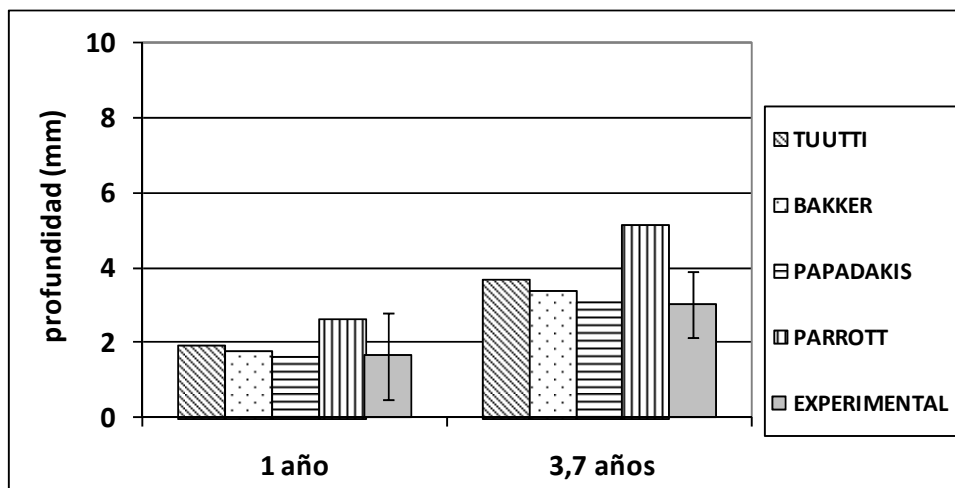
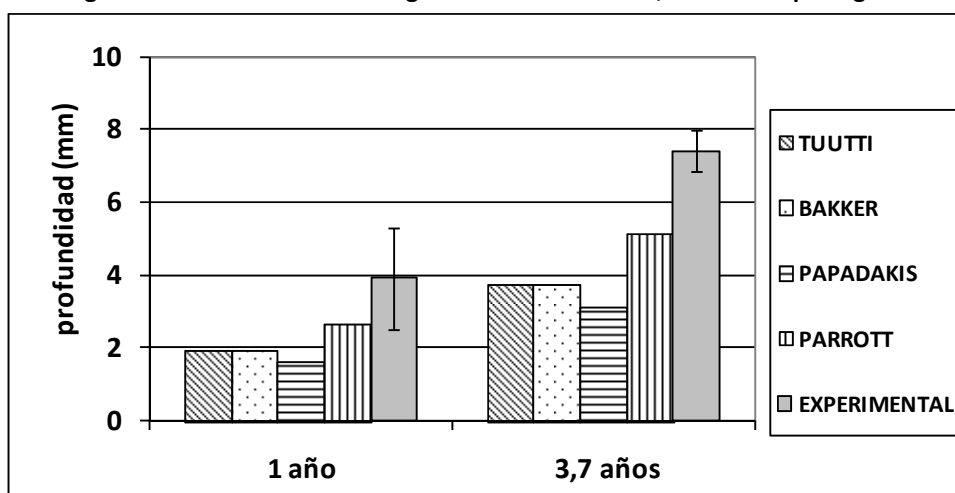


Figura 204. Predicciones hormigón obra civil CEM I 42,5R exterior protegido.



### 5.1.2.3. Comparación de los modelos. Variables críticas y utilización de los modelos

Para resumir lo expuesto en los dos apartados anteriores, puede concluirse que utilizando datos experimentales previos el modelo de la raíz cuadrada, el de Tuutti, el de Bakker en exterior protegido y en interior y el de Papadakis, todos ellos en coordenadas lineales, predicen los mismos valores. Comparados con las medidas experimentales, estos modelos predicen mejor las profundidades de los hormigones de obra civil que las de los de edificación. En la mayoría de los casos los modelos subestiman las profundidades de los hormigones de tipo edificación y sobrestiman las correspondientes a los de obra civil.

El modelo de Bakker en el exterior expuesto a la lluvia predice valores ligeramente inferiores al modelo de la raíz cuadrada, lo que da lugar a mejores predicciones en los hormigones de obra civil que en los de edificación. El modelo de Castellote, en coordenadas cilíndricas, predice valores mayores que el modelo de la raíz cuadrada del tiempo, lo cual resulta en mejores predicciones en los hormigones de edificación que en los de obra civil. El modelo de Parrott en los ambientes exteriores da mejores predicciones para los hormigones de edificación que en

los de obra civil, al contrario de lo que ocurre en el interior.

En cuanto a las predicciones sin datos previos, es importante definir los parámetros críticos de los modelos y sus posibilidades de uso. Todos los modelos aquí presentados integran la parte de difusión y la de reacción, considerando, por un lado, el coeficiente de difusión del  $\text{CO}_2$  y, por otro, la cantidad de material que puede reaccionar. Asimismo, puesto que las condiciones ambientales modifican tanto la difusión como la reacción, todos los autores de los modelos las tienen en cuenta en su ecuación. A continuación se detallan estos parámetros.

### **Coeficiente de difusión para predecir la profundidad**

El coeficiente de difusión, parámetro crucial para estos modelos difusivos, es considerado constante por todos ellos, lo cual no necesariamente es cierto puesto que a medida que el  $\text{CO}_2$  va difundiendo, también va reaccionando, disminuyendo la porosidad, la concentración y dificultando, consecuentemente, la posterior difusión. Experimentalmente no es posible medir el coeficiente de difusión del  $\text{CO}_2$  precisamente por la imposibilidad de separar ambos procesos de difusión y reacción. Es por ello que la mayoría de los autores utilizan el coeficiente de difusión del oxígeno, que no reacciona y se puede medir experimentalmente.

Tuutti propone unos diagramas del coeficiente de difusión del oxígeno en función de la relación a/c y de la humedad relativa. Bakker propone utilizar una relación de 0,78 entre el coeficiente del  $\text{CO}_2$  y el del  $\text{O}_2$ . Papadakis propone una fórmula para calcular el coeficiente en función de la porosidad de la pasta y de la HR. A su vez la porosidad se puede calcular a partir de las densidades del agua, del cemento y de los áridos, así como de las proporciones en peso entre ellos. Castellote considera que para el uso de su modelo es necesario calcular el coeficiente de difusión del  $\text{CO}_2$  a través de la capa carbonatada a partir de datos experimentales previos. Por último, Parrott propone calcular el coeficiente de difusión del  $\text{CO}_2$  a partir del coeficiente de permeabilidad al aire.

### **Material carbonatable**

Para calcular la cantidad de material que se puede carbonatar Tuutti, Bakker y Parrott tienen en cuenta la cantidad de  $\text{CaO}$  en el cemento, la cantidad de cemento en el hormigón y el grado de hidratación, el cual está relacionado con la relación a/c. Multiplicando estos tres factores determinan la cantidad de material hidratado en el hormigón que podría reaccionar con el  $\text{CO}_2$ . Papadakis calcula la cantidad de material alcalino a partir de la concentración molar total de  $\text{CaO}$  en forma de materiales carbonatables. Considerando un material completamente hidratado, esta cantidad es igual a la concentración de portlandita más tres veces la de C-S-H. Para simplificar el cálculo de estas concentraciones molares, Papadakis propone una expresión que tiene en cuenta las relaciones a/c, árido/cemento y las densidades de los componentes. Castellote se basa en datos experimentales para determinar la cantidad de material carbonatable, la cual corresponde a una fracción del  $\text{CaO}$  del cemento y está relacionada con la concentración de  $\text{CO}_2$  ambiental.

### **Parámetros del ambiente de exposición**

La humedad relativa del ambiente es considerada por estos autores como una constante, lo cual no es cierto puesto que ésta varía cíclicamente. A su vez, considerar la misma humedad relativa para ambientes protegidos y expuestos a la lluvia tampoco es correcto puesto que la humedad en el interior del hormigón es diferente y condiciona la difusión y la reacción del  $\text{CO}_2$ . Para poder tener en cuenta el efecto de la lluvia, como hace Bakker, es necesario conocer

datos meteorológicos que en algunos casos pueden ser muy fluctuantes o no siempre están disponibles.

La concentración de CO<sub>2</sub> es utilizada por Tuutti, Bakker, Papadakis y Castellote, para el cálculo de la profundidad de carbonatación. En ambientes exteriores considerar un valor constante es correcto, mientras que en el interior, en función de la presencia de personas, el valor puede variar considerablemente.

### **Utilización de los modelos**

Todos los modelos aquí presentados están basados en una solución proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Si se dispone de datos experimentales, el modelo de la raíz cuadrada del tiempo puede ser suficiente para hacer predicciones durante diferentes períodos. Con los demás modelos se obtienen valores muy similares, en algunos casos incluso iguales, siendo necesario para poder utilizarlos conocer varios parámetros no siempre disponibles. Si no se dispone de datos experimentales previos, el uso de uno u otro modelo para predecir profundidades de carbonatación debería hacerse en función de los parámetros que se conozcan.

#### **5.1.3. PROPUESTA DE COEFICIENTES PARA LA PREDICCIÓN DEL AVANCE DE LA PROFUNDIDAD DE CARBONATACIÓN A PARTIR DEL MODELO BASADO EN $x = k \cdot t^{0,5}$**

El modelo de la raíz cuadrada del tiempo describe adecuadamente, en la mayoría de los casos estudiados, el avance del frente de cambio de pH en el hormigón. La utilización de un dato experimental previo para predecir profundidades de carbonatación a diferentes edades mediante el uso de este modelo, sin embargo, no siempre da resultados acordes con la realidad. En hormigones de características similares a las estudiadas, es decir, con resistencias a compresión, medidas en probetas de 7,5x15 cm, comprendidas entre 15 y 60 MPa, los datos experimentales medidos durante el primer año de exposición están influenciados por las heterogeneidades de la capa más superficial del hormigón. En primer lugar, es importante tener en cuenta que la capa externa del hormigón está compuesta fundamentalmente de mortero con menor proporción de arena que el resto del hormigón y sin áridos gruesos. A su vez, el tipo y el tiempo de curado modifican la hidratación de la zona más externa dando lugar a diferencias en la resistencia a la penetración de agresivos con respecto a zonas más interiores. Por ello, parece necesario complementar las medidas de profundidad de carbonatación a cortas edades, menores de un año, con medidas al cabo de varios años de exposición, las cuales habrán superado el efecto de la barrera heterogénea de la capa externa y cuyo comportamiento será un mejor reflejo del conjunto del hormigón.

A la vista de los resultados obtenidos y de las relaciones entre las constantes  $k$ , que describen la evolución de la carbonatación, y las diferentes variables que las condicionan, se propone aquí el uso de determinados coeficientes para el cálculo de las ‘velocidades’ de carbonatación en función de la información disponible.

En primer lugar si se conoce la resistencia a compresión a 28 días, medida en probetas de 7,5x15 cm, y ésta se encuentra entre 15 y 60 MPa, es posible estimar las constantes a partir de la relación  $k = a \cdot R^b$ . Los valores de  $a$  y  $b$  para ambientes exteriores expuesto y protegido de la lluvia y para interiores se encuentran en la **Tabla 38**.

**Tabla 38. Coeficientes ajustes  $k = a \cdot R^b$ .**

$k = a \cdot R^b$	Exterior protegido	Exterior no protegido	Interior
$a$ ((mm/año <sup>0,5</sup> )/MPa)	257	490	398
$b$	-1,07	-1,44	-1,30

Si además de la resistencia a compresión se conoce si el cemento tiene o no adiciones y su proporción y/o naturaleza, se recomienda usar los coeficientes de la **Tabla 39**. Los valores con asterisco corresponden a valores de la **Tabla 38**, es decir, en esos casos no se consigue perfilar más el exponente a pesar de tener más información del cemento.

**Tabla 39. Coeficientes ajustes  $k = a \cdot R^b$  por grupos.**

$k = a \cdot R^b$	Exterior protegido		Exterior no protegido		Interior	
	$a$ ((mm/año <sup>0,5</sup> )/MPa)	$b$	$a$ ((mm/año <sup>0,5</sup> )/MPa)	$b$	$a$ ((mm/año <sup>0,5</sup> )/MPa)	$b$
Sin adiciones	166	-0,97	1023	-1,74	933	-1,66
6-20%	191	-1,02	832	-1,63	263	-1,22
21-35%	295	-1,12	331	-1,33	251	-1,19
Más de 35%	295	-1,03	490*	-1,44*	1023	-1,39
Caliza	141	-0,89	427	-1,35	603	-1,56
Varias	191	-1,02	794	-1,61	513	-1,36
Puzolana	151	-0,86	302	-1,30	95	-0,83
Ceniza	309	-1,19	724	-1,63	138	-1,01
Escoria	257*	-1,07*	490*	1,44*	1995	-1,68

En hormigones fabricados con cementos de resistencia 32,5, 42,5 o 52,5 con porcentaje de CaO conocido, sabiendo el rango en el cual se encuentra la resistencia a compresión del hormigón, ya sea entre 15 y 30 MPa o entre 35 y 60 MPa, es posible estimar las constantes de carbonatación a partir de la relación  $k = a \cdot \%CaO^b$  con los coeficientes  $a$  y  $b$  de la **Tabla 40**.



**Tabla 40. Coeficientes ajustes  $k = a \cdot \%CaO^b$** 

$k = a \cdot \%CaO^b$	Exterior protegido		Exterior no protegido		Interior	
	$a$ ((mm/año <sup>0,5</sup> )/%CaO)	$b$	$a$ ((mm/año <sup>0,5</sup> )/%CaO)	$b$	$a$ ((mm/año <sup>0,5</sup> )/%CaO)	$b$
Hormigones 15-30 MPa	1,91	-2,56	1,12	-2,55	0,50	-4,29
Hormigones 35-60 MPa	0,54	-1,38	0,35	-2,77	0,20	-4,24

En hormigones fabricados con cementos con adiciones en los que contenido de CaO y la naturaleza de las adiciones son conocidos se puede estimar el porcentaje de las mismas usando la **Tabla 32**. Si se trata de hormigones de resistencia entre 15 y 30 MPa con 6-35% de adiciones de puzolana o ceniza las ‘velocidades’ de carbonatación se pueden estimar a partir de la relación  $k = a + b \cdot (\% \text{ adiciones})$  con los coeficientes  $a$  y  $b$  de la **Tabla 41**. Las unidades de  $a$  son mm/año<sup>0,5</sup> y las de  $b$  (mm/año<sup>0,5</sup>)/%adiciones.

**Tabla 41. Coeficientes ajustes  $k = a + b \cdot \%adiciones$  para hormigones 15-30 MPa.**

$k = a + b \cdot \%adiciones$	Exterior no protegido		Exterior protegido		Interior	
	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$
Puzolana	3,23	14,86	6,04	27,61	5,44	16,88
Ceniza volante	2,87	9,00	5,99	11,51	5,31	3,79

En el caso de hormigones de resistencia entre 35 y 60 MPa con 6-35% de adiciones de puzolana o caliza los coeficientes correspondientes se encuentran en la **Tabla 42**.

**Tabla 42. Coeficientes ajustes  $k = a + b \cdot \%adiciones$  para hormigones 35-60 MPa.**

$k = a + b \cdot \%adiciones$	Exterior no protegido		Exterior protegido	
	$a$	$b$	$a$	$b$
Puzolana	1,37	4,92	3,49	12,60
Caliza	1,16	8,46	3,87	4,87

Si se conoce la ‘velocidad’ de carbonatación de un hormigón de resistencia entre 35 y 60 MPa fabricado con cementos con porcentajes de adiciones inferiores a 60%, se puede estimar la correspondiente a un hormigón de resistencia entre 15 y 30 MPa mediante la relación lineal  $k(15 - 30 \text{ MPa}) = 1,9 \cdot k(35 - 60 \text{ MPa}) + 1,6$  y viceversa.

Asimismo, si se conoce la ‘velocidad’ de carbonatación de un hormigón en ambiente exterior no protegido de la lluvia se puede estimar la correspondiente a ese mismo hormigón en ambiente exterior protegido de la lluvia mediante la relación lineal

$k(\text{protegido}) = 1,4 \cdot k(\text{no protegido}) + 1,6$  y viceversa.

En función de la información que se tenga del hormigón y del cemento, las relaciones expuestas hasta ahora se pueden combinar para mejorar el cálculo de  $k$ . Una ecuación simplificada, que acopla las relaciones de la ‘velocidad’ de carbonatación con la resistencia y con el porcentaje de CaO, es la siguiente  $k = a \cdot R^b \cdot \%CaO^c$ , siendo  $b$  y  $c$  los exponentes calculados para cada una de las relaciones con la resistencia y con el porcentaje de CaO, respectivamente (Tablas 38 y 40), y variando el coeficiente  $a$  en función del ambiente de exposición y del tipo de hormigón. En la Tabla 43 se encuentran los coeficientes de la ecuación.  $a$  tiene unidades de  $(\text{mm/año}^{0,5})/(\text{MPa}\cdot\%CaO)$ ,  $b$  y  $c$  son adimensionales.

**Tabla 43. Coeficientes ajustes  $k = a \cdot R^b \cdot \%CaO^c$ .**

$k = a \cdot R^b \cdot \%CaO^c$	Exterior no protegido			Exterior protegido			Interior		
	$a$	$b$	$c$	$a$	$b$	$c$	$a$	$b$	$c$
Hormigones 15-30 MPa	82	-1,44	-2,56	48	-1,07	-2,55	25	-1,30	-4,29
Hormigones 35-60 MPa	85	-1,44	-1,38	115	-1,07	-2,77	28	-1,30	-4,24

Adicionalmente, multiplicando los valores de la resistencia a compresión y los del porcentaje de CaO del cemento de cada hormigón se llega a una expresión del tipo  $k = a \cdot (R \cdot \%CaO)^b$ , donde  $a$  y  $b$  dependen del ambiente de exposición y no del tipo de hormigón. En la Tabla 44 se encuentran los valores de los coeficientes  $a$  y  $b$ , así como los  $R^2$  de los ajustes lineales a la función logarítmica  $\log(k) = \log(a) + b \cdot \log(R \cdot \%CaO)$ . Como puede observarse, tanto en el interior como en el exterior no protegido,  $b$  vale -1,4, mientras que en el exterior protegido vale -1. Las unidades de  $a$  son las mismas que las del ajuste anterior  $(\text{mm/año}^{0,5})/(\text{MPa}\cdot\%CaO)$ .

**Tabla 44. Coeficientes ajustes  $k = a \cdot (R \cdot \%CaO)^b$ .**

$k = a \cdot (R \cdot \%CaO)^b$	Exterior no protegido	Exterior protegido	Interior
$a$	179	119	238
$b$	-1,42	-1,03	-1,40
$R^2$	0,852	0,881	0,720

## 5.2. ABSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>

En este apartado se discute la influencia de las principales variables en la combinación de CO<sub>2</sub>. Los parámetros de las ecuaciones cinéticas que definen la evolución temporal de la absorción de CO<sub>2</sub> se relacionan con las variables características del cemento, de la pasta y del hormigón. Asimismo se comparan los procesos naturales y acelerados y se analiza el efecto del ambiente de exposición. Al final se propone un modelo matemático, basado en los datos experimentales, para calcular la cantidad de CO<sub>2</sub> que se absorberá en la superficie de un elemento de hormigón a lo largo del tiempo.

### 5.2.1. EVOLUCIÓN TEMPORAL. DEPENDENCIA DE $y_0$ , $A$ y $\tau$ CON LAS VARIABLES CARACTERÍSTICAS DEL CEMENTO, DE LA PASTA Y DEL HORMIGÓN

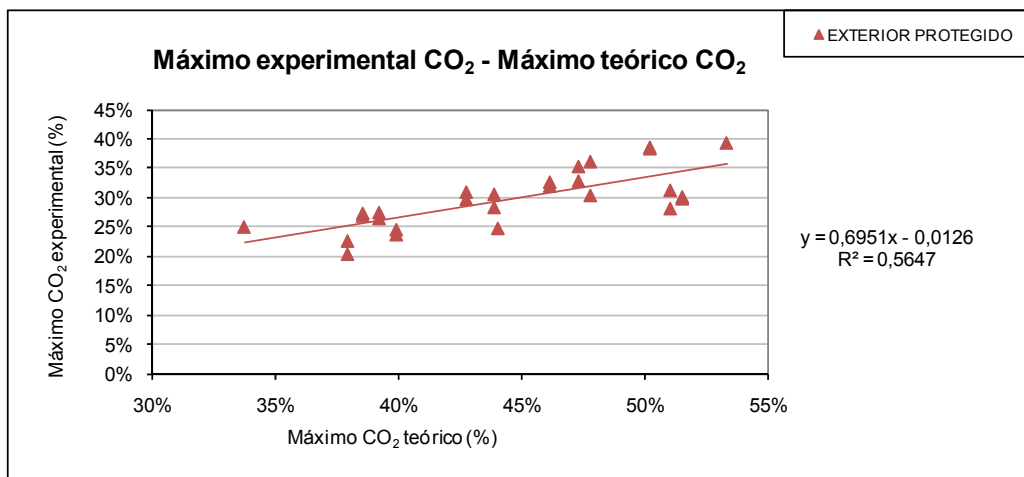
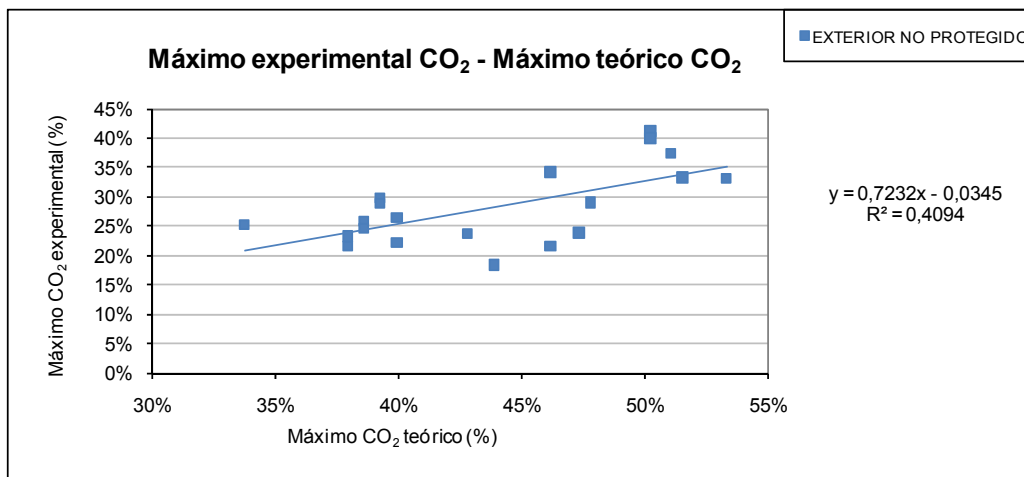
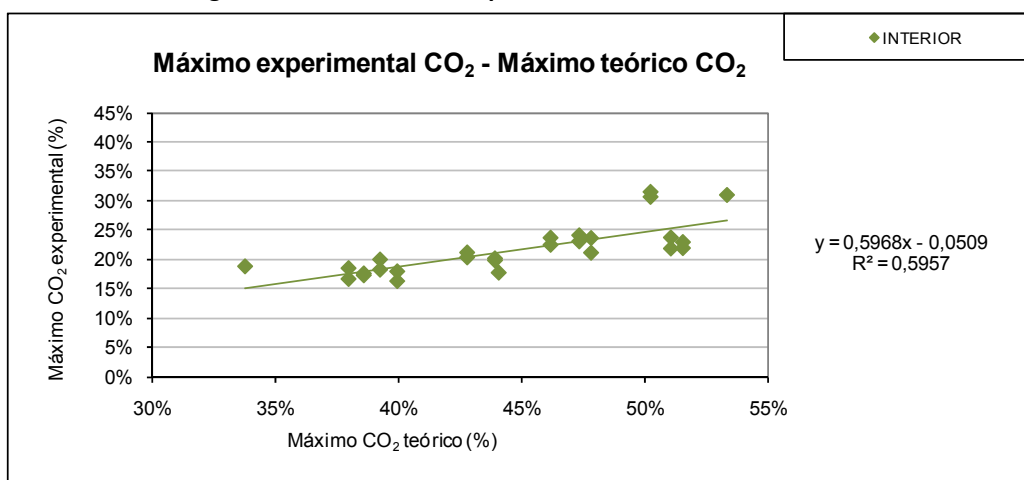
La evolución de las cantidades de  $\text{CO}_2$  combinadas a lo largo del tiempo en probetas de pasta expuestas a carbonatación natural y acelerada sigue el comportamiento de la función exponencial  $y = y_0 + A \cdot e^{-x/\tau}$ . Las tres variables de la ecuación,  $y_0$ , valor máximo de  $\text{CO}_2$  en las probetas,  $A$ , amplitud o diferencia entre el valor máximo y el inicial, es decir,  $\text{CO}_2$  absorbido, y  $\tau$ , tiempo que tarda  $y$  en alcanzar un valor igual al 63,2% de la amplitud, dependen tanto de características del cemento y del hormigón como de factores ambientales.

Se explican aquí las relaciones encontradas entre las variables de la ecuación exponencial obtenidas para probetas expuestas a carbonatación natural y el contenido de  $\text{CaO}$  en el cemento y las adiciones, las cantidades iniciales de portlandita y agua de C-S-H y las resistencias a compresión de los hormigones a 28 días. En cada una de las relaciones se estudia el efecto de la relación  $a/c$ , así como el correspondiente al ambiente de exposición, de forma que la evaluación de la influencia de estos dos factores (relación  $a/c$  y ambiente) se realiza para cada una de las variables mencionadas (% $\text{CaO}$  y adiciones del cemento, cantidades de portlandita y agua de gel y resistencias a compresión).

#### 5.2.1.1. Cemento. Contenido de $\text{CaO}$ y adiciones

Las cantidades máximas de  $\text{CO}_2$  teóricas que se pueden llegar a combinar, calculadas a partir de los porcentajes iniciales de  $\text{CaO}$  en el cemento y suponiendo que todo el calcio pasa a formar parte del carbonato, se relacionan linealmente con los valores máximos medidos experimentalmente. En las Figuras 205-207 se representan estos datos y los ajustes para el exterior protegido, el exterior no protegido y el interior, respectivamente. Tanto los valores experimentales como los teóricos están expresados por gramos de cemento a  $950^\circ\text{C}$ . Tanto en el exterior protegido, exterior no protegido e interior los datos se ajustan razonablemente bien a rectas; en el caso del exterior no protegido existe mayor dispersión de los datos.

Como puede apreciarse en las figuras, las cantidades máximas de  $\text{CO}_2$  que se combinan realmente son inferiores a las teóricas, siendo esta diferencia mayor en el ambiente interior que en los exteriores. En los ambientes exteriores protegido y no protegido las cantidades experimentales son el 62 y el 69% de las teóricas, respectivamente; en el interior no llegan al 60%. A partir de las ecuaciones de las rectas, conociendo la cantidad de  $\text{CaO}$  en un cemento se puede estimar el máximo de  $\text{CO}_2$  real que podría llegar a tener una probeta de características similares en cada uno de los tres ambientes. Dado que, como ya se ha dicho, estos valores incluyen las cantidades iniciales de  $\text{CO}_2$  en el cemento, para conocer las cantidades de  $\text{CO}_2$  absorbidas por carbonatación, además del porcentaje de  $\text{CaO}$ , es necesario saber la cantidad inicial de carbonato cálcico en el cemento.

Figura 205. Máximo CO<sub>2</sub> experimental vs teórico en exterior protegido.Figura 206. Máximo CO<sub>2</sub> experimental vs teórico en exterior no protegido.Figura 207. Máximo CO<sub>2</sub> experimental vs teórico en interior.

En los tres ambientes los mayores valores de CO<sub>2</sub> combinado teórico y experimental corresponden a las probetas sin adiciones y con adiciones de caliza, mientras que en el extremo inferior se encuentran las probetas fabricadas con cemento CEM IV con 35-65% de

adiciones de ceniza volante. En general, al aumentar el porcentaje de adiciones, disminuye el  $\text{CO}_2$  en la probeta, lo cual se puede interpretar como una consecuencia de la disminución del porcentaje de  $\text{CaO}$  a medida que aumenta la proporción de adiciones. Este efecto se aprecia claramente en los grupos de probetas con el mismo tipo de adiciones.

Cuando se estudian las probetas fabricadas con cementos tipo II, es decir, con porcentajes de adiciones entre 6 y 35%, excluyendo los cementos con caliza, se obtienen muy buenos ajustes para el exterior protegido y para el interior (Figuras 208 y 209).

Figura 208. Máximo  $\text{CO}_2$  experimental vs teórico en exterior protegido cementos tipo II sin caliza.

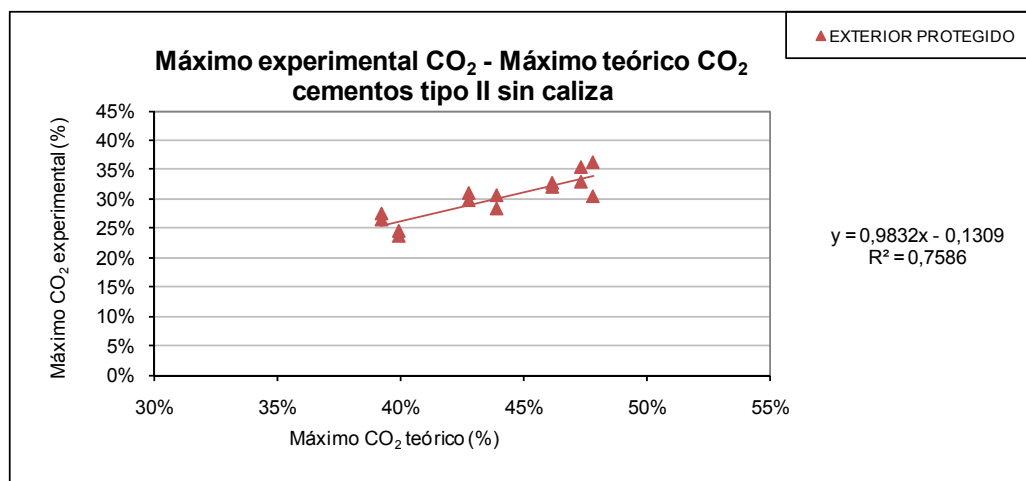
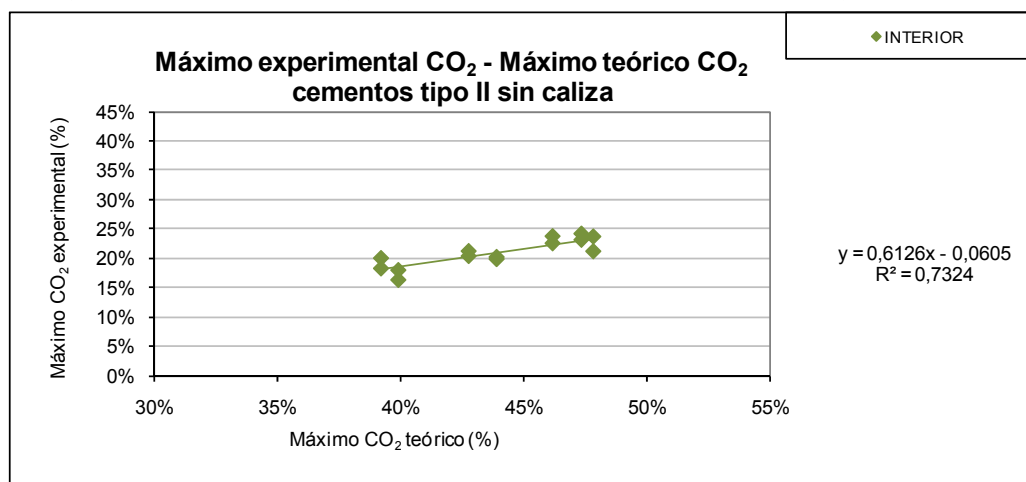


Figura 209. Máximo  $\text{CO}_2$  experimental vs teórico en interior cementos tipo II sin caliza.

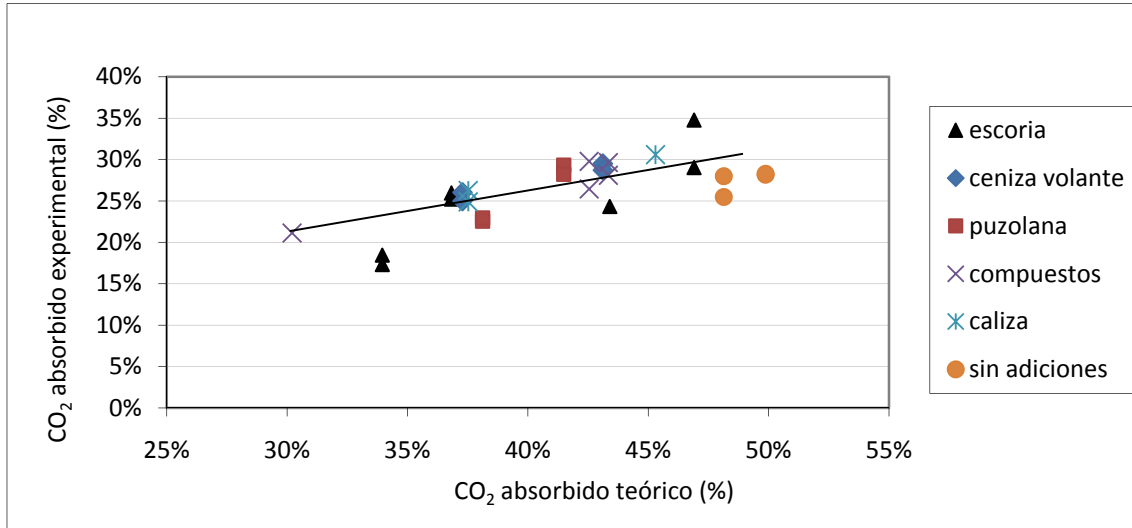


Además de relacionar los valores máximos teóricos y experimentales de  $\text{CO}_2$  total combinado en las probetas, incluyendo el  $\text{CO}_2$  inicial debido a las adiciones de caliza, y calcular después cuánto se podrá absorber, se pueden también relacionar directamente los valores máximos de  $\text{CO}_2$  absorbidos por carbonatación. Los valores experimentales de  $\text{CO}_2$  absorbido por carbonatación corresponden a los parámetros  $A$  de los ajustes; los valores teóricos se calculan restando la cantidad inicial de  $\text{CO}_2$  presente en los cementos. En las Figuras 210-212 están representados estos valores diferenciados por tipos de adiciones. Las ecuaciones obtenidas de los ajustes y los  $R^2$  correspondientes se encuentran en la Tabla 45. Igual que ocurre con las cantidades totales de  $\text{CO}_2$  los valores del exterior son los que menos se ajustan a la relación

lineal. También en este caso, considerando solamente cementos tipo II sin adiciones de caliza, los ajustes mejoran tanto para el exterior protegido como para el interior.

Las probetas fabricadas con cementos sin adiciones son las que mayor cantidad de  $\text{CO}_2$  pueden absorber teóricamente, aunque experimentalmente se comprueba que absorben cantidades similares a algunas de las probetas fabricadas con cementos que contienen adiciones.

**Figura 210. Máximo de absorción de  $\text{CO}_2$  experimental vs teórico en exterior protegido.**



**Figura 211. Máximo de absorción de  $\text{CO}_2$  experimental vs teórico en exterior no protegido.**

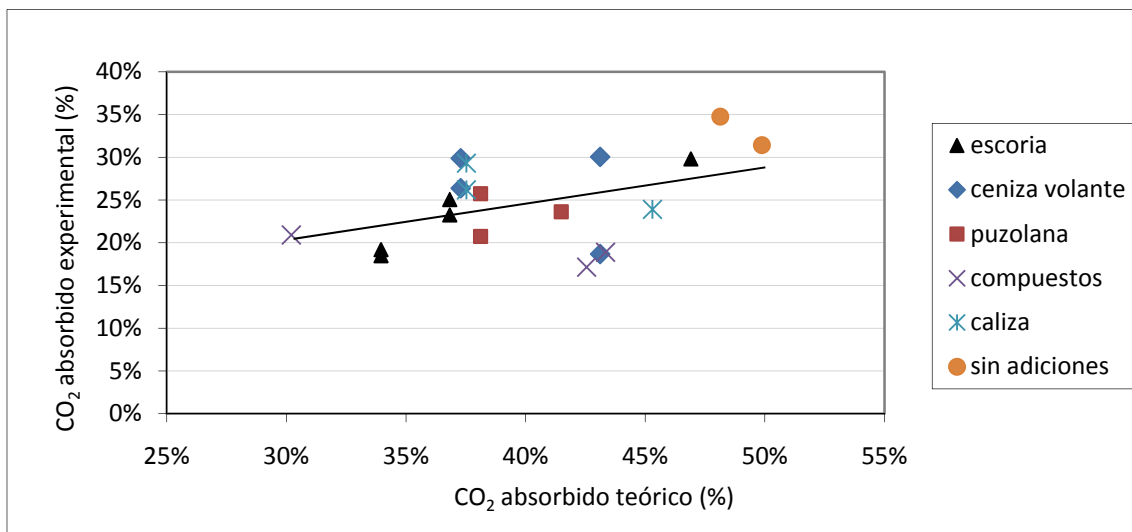


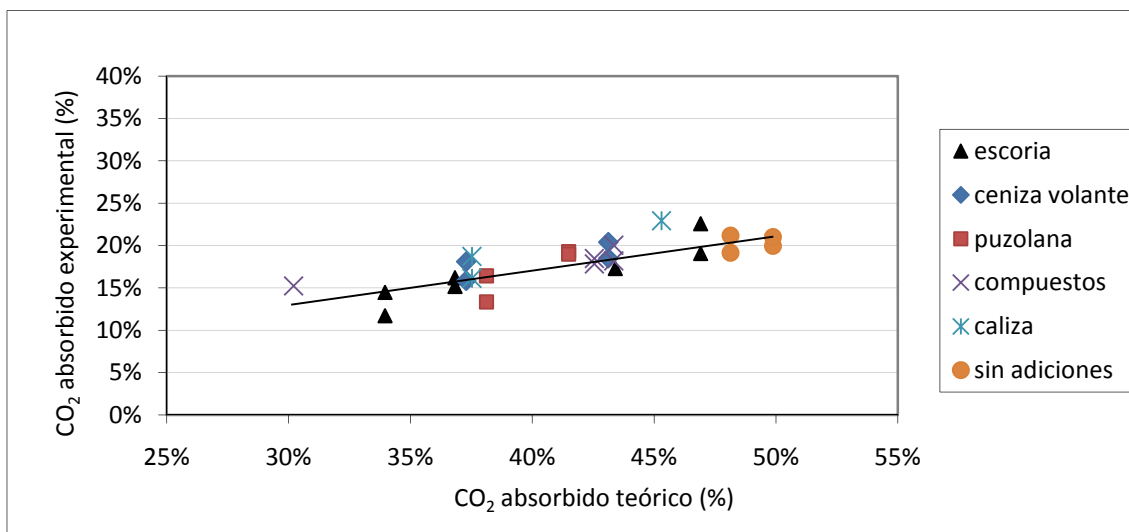
Figura 212. Máximo de absorción de CO<sub>2</sub> experimental vs teórico en interior.

Tabla 45. Ecuaciones de ajuste de máximos de absorción experimentales vs teóricos.

	Exterior no protegido	Exterior protegido	Interior
Ecuación lineal	$y = 0,4384x + 0,0709$	$y = 0,5225x + 0,0483$	$y = 0,4161x + 0,0079$
R <sup>2</sup>	0,1989	0,516	0,6388

Como se presenta en el apartado de resultados, en el ambiente interior, las probetas de mayor relación a/c absorben más CO<sub>2</sub> que las de menor a/c mientras que en los ambientes exteriores ocurre lo contrario, siendo las diferencias de absorción entre las probetas de ambas relaciones a/c menores en el interior y el exterior protegido que en el exterior no protegido. Sin embargo, la relación a/c no parece tener apenas influencia en la relación entre los valores máximos teóricos y experimentales de CO<sub>2</sub> absorbido por gramos de cemento. Es importante recordar que, puesto que en un mismo volumen de pasta las cantidades de cemento son mayores cuanto menor sea la relación a/c, cantidades similares de CO<sub>2</sub> absorbido por gramos de cemento suponen mayores cantidades de CO<sub>2</sub> por unidad de volumen en las probetas de menor relación a/c.

#### 5.2.1.2. Cantidades de portlandita y de agua de gel C-S-H a 28 días

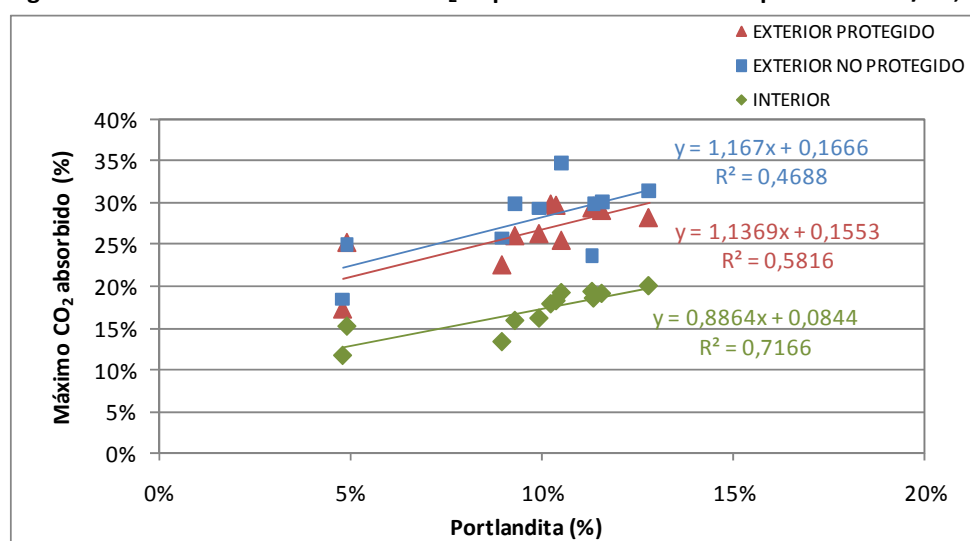
Entre las cantidades de portlandita a 28 días y los máximos de absorción de CO<sub>2</sub> en las probetas de a/c 0,6 existe una cierta relación lineal (Figura 213); cuanto mayor sea la cantidad inicial de portlandita, mayor será la cantidad de CO<sub>2</sub> que se absorberá. Las rectas correspondientes a los dos ambientes exteriores son muy similares. La del interior se encuentra por debajo de ellas indicando que una misma cantidad inicial de portlandita dará lugar a mayores absorciones de CO<sub>2</sub> en el exterior que en el interior. Observando los resultados por grupos de cementos, las probetas de cementos con adiciones forman menos portlandita inicialmente que las de cementos sin adiciones. Al aumentar el porcentaje de adiciones disminuye la cantidad de portlandita y, por tanto, también la de CO<sub>2</sub> absorbido. Comparando los tipos de adiciones, las probetas con escoria forman mayores cantidades de portlandita y de C-S-H que las de caliza y puzolana, y estas últimas a su vez forman cantidades

mayores que las de ceniza volante. Esto se puede interpretar por el diferente carácter hidráulico y puzolánico de las adiciones. La hidratación de las escorias, de propiedades hidráulicas, produce portlandita y C-S-H, mientras que las puzolanas y cenizas volantes, por la reacción puzolánica, producen C-S-H en menor proporción y no forman portlandita.

En las probetas de a/c 0,45 se observan tendencias similares, pero con más dispersión de los datos y peores ajustes a rectas.

Entre las cantidades de agua de gel y las de CO<sub>2</sub> absorbido no se ha encontrado relación alguna, como tampoco con las de agua total combinada, suma de la correspondiente a la portlandita y al gel. Esto se puede achacar a la reacción del C-S-H con el CO<sub>2</sub>, la cual se puede producir reduciendo la relación Ca/Si y manteniendo el agua combinada, así como a la carbonatación de otras fases minoritarias, como son los aluminatos.

**Figura 213. Máximo de absorción de CO<sub>2</sub> vs portlandita a 28 días en probetas de a/c 0,6.**



Pasando los gramos de CO<sub>2</sub> y de portlandita a moles se obtienen las relaciones de la **Tabla 46**. Esta tabla indica que en las probetas de a/c 0,6 del exterior por cada mol de portlandita se absorben 2 moles de CO<sub>2</sub> aproximadamente, mientras que en las probetas del interior cada mol de portlandita corresponde a 1,5 moles de CO<sub>2</sub>. En las probetas de a/c 0,45 las proporciones molares en el exterior no protegido y en el interior son similares, alrededor de 1,4, mientras que en el exterior protegido es 1,8. Teniendo en cuenta que la reacción entre el CO<sub>2</sub> y la portlandita es mol a mol, los resultados obtenidos deben interpretarse en el sentido de que en todos los casos se produce también carbonatación del gel C-S-H y/o de otras fases como aluminatos hidratados.

**Tabla 46. Relaciones entre moles de CO<sub>2</sub> máximo absorbido y moles de portlandita a 28 días.**

	Exterior no protegido	Exterior protegido	Interior
a/c 0,6	$y = 1,9628x + 0,0038$	$y = 1,9121x + 0,0035$	$y = 1,4908x + 0,0019$
a/c 0,45	$y = 1,4105x + 0,003$	$y = 1,8018x + 0,0035$	$y = 1,36x + 0,0024$

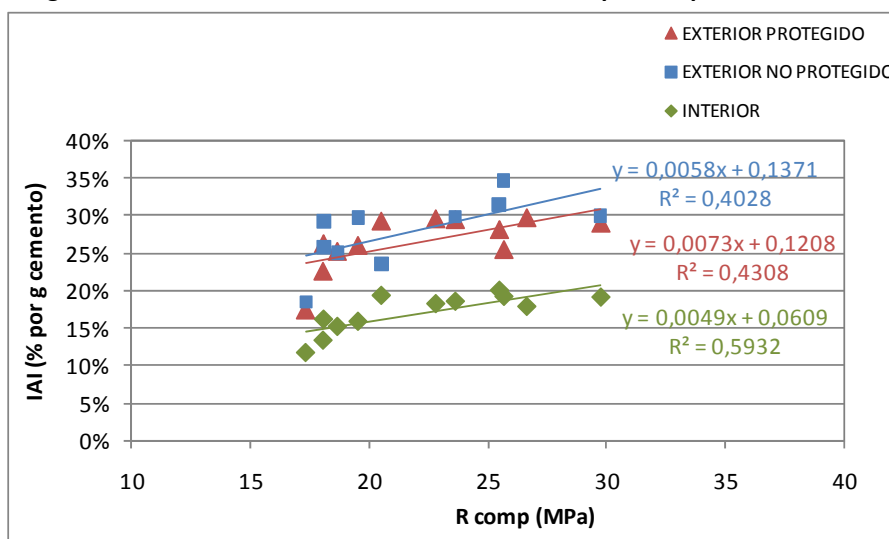


### 5.2.1.3. Resistencia a compresión a 28 días de los hormigones

Entre las resistencias a compresión de los hormigones tipo edificación con a/c 0,6 y los valores máximos de absorción de CO<sub>2</sub> en las correspondientes pastas existe una relación lineal (**Figura 214**), según la cual los hormigones más resistentes son los que absorben mayor cantidad de CO<sub>2</sub> en un espesor determinado.

En los hormigones de tipo edificación las resistencias a compresión son proporcionales al CaO del cemento (**Figura 180**). A su vez, las cantidades máximas de CO<sub>2</sub> que se pueden combinar también se relacionan linealmente con el CaO del cemento (**Figuras 205-207**), de forma que es razonable que estas cantidades de CO<sub>2</sub> absorbido sean proporcionales a la resistencia a compresión. En los hormigones tipo obra civil, aunque las cantidades máximas de CO<sub>2</sub> que se pueden absorber son proporcionales a las de CaO en el cemento, no se ha encontrado relación entre las resistencias a compresión y los porcentajes de CaO debido a la utilización de aditivo superfluidificante en los hormigones que modifica las propiedades mecánicas del mismo. Así, el hecho de que no haya relación entre el máximo de absorción de CO<sub>2</sub> y la resistencia a compresión es también coherente.

**Figura 214. Valor absoluto de A vs resistencia a compresión probetas a/c 0,6.**



### 5.2.2. RELACIÓN ENTRE CARBONATACIÓN NATURAL Y ACELERADA

Se explican en este apartado las relaciones encontradas entre los procesos de carbonatación natural y los realizados en atmósferas de concentraciones de CO<sub>2</sub> superiores a la atmosférica.

#### 5.2.2.1. Carbonatación a 100% de CO<sub>2</sub> vs Carbonatación natural

La evolución de las cantidades de CO<sub>2</sub> combinado a lo largo del tiempo en probetas de pasta sometidas a carbonatación acelerada al 100% de CO<sub>2</sub> sigue, igual que en el caso de la carbonatación natural, un comportamiento exponencial del tipo  $y = y_0 + A \cdot e^{-x/\tau}$  en atmósferas de humedades relativas entre 50 y 75%. En la **Figura 215** se representan las evoluciones del CO<sub>2</sub> durante las carbonataciones aceleradas al 100% de CO<sub>2</sub> en HR constantes de 53, 65 y 75%. En la **Tabla 47** se encuentran los correspondientes parámetros de las ecuaciones.

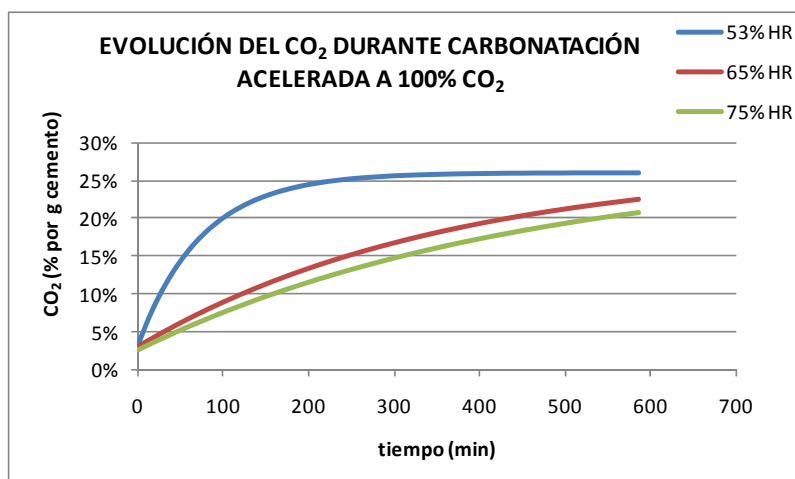
Figura 215. Evolución del CO<sub>2</sub> en carbonatación acelerada a HR constante.

Tabla 47. Parámetros ecuaciones cinéticas carbonatación acelerada.

	$\gamma_0$ (% CO <sub>2</sub> )	A (% CO <sub>2</sub> )	$\tau$ (min)
53% HR	25,9%	-22,7%	74,4
65% HR	27,3%	-24,2%	356,9
75% HR	27,7%	-25,1%	448,0

Dado que estas probetas se fabricaron con cemento tipo I sin adiciones y con relación a/c 0,5, se pueden comparar con las probetas fabricadas con el mismo tipo de cemento y con relaciones a/c 0,6 y 0,45 expuestas a carbonatación natural en tres ambientes diferentes. Se trata de probetas ligeramente diferentes en cuanto a su forma y al curado, ya que las de carbonatación acelerada son cilíndricas de 10x40 mm y curadas durante 28 días, mientras que las de carbonatación natural son prismáticas de 10x10x60 mm y curadas durante 2 días. Puesto que, como ya se ha indicado en el apartado 4.1.1.4. de los resultados de carbonatación natural, las evoluciones de peso de ambos tipos de probetas expuestas a carbonatación natural son similares, el efecto combinado de las dos variables, tipo de probeta y curado, en este caso, no tiene apenas influencia en los incrementos de peso por carbonatación. Por otro lado, en los ensayos de carbonatación al 100% de CO<sub>2</sub> se ha comprobado que existe una relación lineal entre la ganancia de peso y la ganancia de CO<sub>2</sub>, siendo la pendiente de la recta cercana a 0,5. Así, es posible comparar estos dos tipos de probetas en cuanto a la cinética de absorción de CO<sub>2</sub>. En la **Figura 216** se representan los datos y ajustes de carbonatación natural, y en la **Tabla 48** se encuentran los valores de los parámetros.

Los valores máximos de absorción de CO<sub>2</sub> en carbonatación acelerada, entre 23 y 25%, son ligeramente superiores a los de natural del interior, entre 20 y 23%, y ligeramente inferiores a los de natural en exterior, entre 28 y 31%. Esto significa que, en promedio, mediante carbonatación acelerada al 100% se pueden alcanzar valores de absorción de CO<sub>2</sub> similares a los que se consiguen con carbonatación natural.

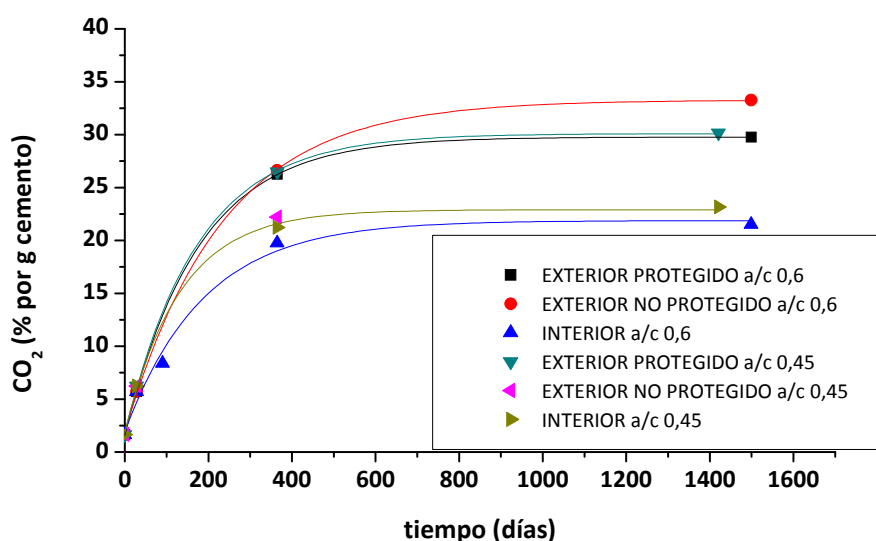
Figura 216. Evolución del CO<sub>2</sub> en carbonatación natural.

Tabla 48. Parámetros ecuaciones cinéticas carbonatación natural.

	$y_0$ (% CO <sub>2</sub> )	A (% CO <sub>2</sub> )	$\tau$ (días)
EXTERIOR PROTEGIDO a/c 0,6	29,8%	-28,2%	176,0
EXTERIOR NO PROTEGIDO a/c 0,6	33,3%	-31,4%	232,5
INTERIOR a/c 0,6	21,9%	-20,0%	187,8
EXTERIOR PROTEGIDO a/c 0,45	30,1%	-28,3%	174,7
INTERIOR a/c 0,45	22,9%	-21,0%	132,4

En cuanto a las constantes de tiempo, en carbonatación natural los valores que se alcanzan de  $\tau$  son entre 500 y 3500 veces los de carbonatación acelerada. Con los parámetros de ambos tipos de carbonatación se pueden establecer las equivalencias en tiempos entre una y otra, con respecto a la absorción de CO<sub>2</sub>. Una hora de carbonatación al 100% de CO<sub>2</sub> en atmósfera de 53% de HR equivale aproximadamente a 3000 horas (125 días) de carbonatación natural en el exterior y a unas 5000 horas (210 días) en el interior. Una hora de carbonatación al 100% de CO<sub>2</sub> en atmósfera de 65% de HR equivale aproximadamente a 870 horas (36 días) de carbonatación natural en el exterior y a unas 1300 horas (54 días) en el interior. Por último, una hora de carbonatación al 100% de CO<sub>2</sub> en atmósfera de 75% de HR equivale a aproximadamente 665 horas (28 días) de carbonatación natural en el exterior y a unas 950 horas (40 días) en el interior.

Es importante resaltar que las probetas usadas para carbonatación acelerada fueron fabricadas con agua deuterada para disminuir la dispersión de los neutrones por los átomos de hidrógeno, la cual dificulta la identificación de los picos de difracción. El hecho de utilizar agua deuterada, como ya se ha visto, da lugar a velocidades de carbonatación ligeramente superiores en estas probetas que en las fabricadas con agua normal. Es decir, las diferencias entre las constantes de tiempo correspondientes a carbonatación natural y a acelerada en

probetas de agua normal serán probablemente mayores que las halladas para probetas de agua deuterada. También las equivalencias serán ligeramente diferentes, una hora de carbonatación acelerada al 100% de CO<sub>2</sub> corresponderá a más días de carbonatación natural que los indicados más arriba.

En cuanto a la evolución de las cantidades de portlandita, existen algunas diferencias entre la carbonatación natural y la acelerada. Como se ha visto en los resultados, en las probetas carbonatadas en ambiente interior durante cuatro años se consume portlandita, pero también se regenera, de forma que al cabo de cuatro años, las cantidades de portlandita presentes en las probetas son mayores que al cabo de un año. Las condiciones de humedad en este ambiente, como se ha dicho, dificultan la disolución de CO<sub>2</sub> y posterior reacción, permitiendo, sin embargo, la hidratación de fases anhidras para formar más portlandita. En las carbonataciones a HR fija y con 100% de CO<sub>2</sub> no ocurre lo mismo. A HR de 53, 65 y 75% las cantidades de portlandita disminuyen según una función exponencial del tipo  $y = y_0 + A \cdot e^{-\frac{x}{\tau}}$  hasta llegar a un mínimo, resultado similar al obtenido por Castellote et al. [54]. Además de las diferentes condiciones ambientales, la diferencia en el tiempo de curado de ambos tipos de probetas, hace posible que en las curadas durante 2 días y carbonatadas al natural quede material anhidro susceptible de hidratarse, mientras que en las carbonatadas al 100% los 28 días de curado garantizan una hidratación más completa.

#### 5.2.2.2. Carbonatación al 0,5% de CO<sub>2</sub> vs Carbonatación a 100% de CO<sub>2</sub>

La evolución de los pesos a lo largo del tiempo en probetas de pasta sometidas a carbonatación acelerada al 0,5% de CO<sub>2</sub> sigue, igual que la evolución del CO<sub>2</sub> en la carbonatación al 100%, un comportamiento exponencial  $y = y_0 + A \cdot e^{-x/\tau}$  en atmósferas de humedades relativas entre 11 y 65%. En ambas carbonataciones existe una relación lineal entre la ganancia de peso y la ganancia de CO<sub>2</sub>, siendo la pendiente de la recta ‘ganancia de peso-ganancia de CO<sub>2</sub>’ muy similar en ambas carbonataciones, alrededor de 0,5. En ambos procesos, a partir de los incrementos de peso, se puede saber cuánto CO<sub>2</sub> se ha absorbido en las probetas. Además, puesto que la ganancia de peso es igual a la ganancia de CO<sub>2</sub> menos la pérdida de agua, a partir de la pendiente de la recta, se puede calcular la relación entre el CO<sub>2</sub> ganado y el agua perdida. Tanto en la carbonatación al 0,5 como en la del 100% las relaciones encontradas ‘agua perdida:CO<sub>2</sub> ganado’ están en el intervalo 0,4-0,55.

En el artículo [44], Parrott relaciona las ganancias de peso de muestras carbonatadas a HR constante y 0,045% de CO<sub>2</sub>, con las ganancias de CO<sub>2</sub> de las mismas, encontrando una relación ‘agua perdida:CO<sub>2</sub> ganado’ de 0,57. Según Parrott, los aspectos cinéticos de la carbonatación se pueden evaluar a partir de la evolución de las ganancias de peso en función del tiempo, ajustando las curvas de ganancia de peso a funciones proporcionales a una potencia del tiempo, en las cuales el exponente depende de la HR de exposición. Puesto que el valor medio del mismo es 0,5, Parrott considera que esta función está de acuerdo con la ley de evolución de la profundidad de carbonatación proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

El desarrollo experimental de esta Tesis complementa y amplía la interpretación de Parrott, presentando diferencias notables a este respecto. Como se ha señalado anteriormente, aunque el comportamiento de las ganancias de peso y de la profundidad respecto a la HR es similar, de forma parabólica, la tendencia de su evolución temporal es diferente. El ajuste a una función potencial, similar a la utilizada para describir el avance del frente de cambio de

pH, no tiene sentido para los incrementos de peso, puesto que éstos están limitados, entre otras variables, por la cantidad de CaO en el cemento. Sin embargo, la profundidad del frente de pH en principio no tiene límite, es decir, su valor máximo es el espesor del elemento considerado. Asimismo, es importante recordar que la expresión que describe la evolución del CO<sub>2</sub> con el tiempo considera un espesor determinado, es decir, para cada valor del tiempo da el valor de CO<sub>2</sub> absorbido en una zona. Sin embargo, la ecuación que describe la evolución del avance del frente da, para cada valor del tiempo, un valor de profundidad.

Dado que en las carbonataciones al 0,5% de CO<sub>2</sub> se conoce la relación lineal entre las ganancias de peso y las de CO<sub>2</sub> al final del ensayo, pero no las existentes durante el ensayo, que serían las que posibilitarían obtener las ecuaciones cinéticas de absorción de CO<sub>2</sub>, no se pueden relacionar directamente ambas cinéticas. Sí se pueden comparar, sin embargo, la forma de las evoluciones de las carbonataciones para cada HR. En la carbonatación al 0,5% de CO<sub>2</sub> ninguna de las probetas ha alcanzado el máximo de absorción al cabo de un año, mientras que al 100% la probeta carbonatada al 53% de HR ya ha llegado a su valor máximo de CO<sub>2</sub>. Asimismo se observa que en ninguna de las dos carbonataciones se consume toda la portlandita de las probetas, variando las cantidades restantes después de la carbonatación en función de la HR. A 33% las cantidades finales de portlandita en el ensayo al 100% de CO<sub>2</sub> durante 12 horas son prácticamente iguales que las iniciales, mientras que en el ensayo al 0,5% de CO<sub>2</sub> durante un año las cantidades iniciales se reducen a la mitad. Esto debe ser interpretado como que a esa HR, en la carbonatación al 100%, no da tiempo a que empiece la reacción de carbonatación con la consecuente producción de agua, mientras que a 0,5% de CO<sub>2</sub> sí se produce carbonatación y el agua generada permite que continúe la reacción. A HR más altas el comportamiento es inverso, las cantidades de portlandita finales son mayores en el ensayo de 0,5% que en el de 100% de CO<sub>2</sub>. A bajas humedades el tiempo debe de ser un factor más importante que la concentración de CO<sub>2</sub> de la atmósfera. La disminución de la portlandita, como la ganancia de CO<sub>2</sub>, también sigue una relación lineal con la ganancia de peso en ambas carbonataciones, siendo las pendientes de las rectas 'ganancia de peso-pérdida de portlandita' ligeramente superiores en la carbonatación lenta que en la rápida. Para una misma ganancia de peso y de CO<sub>2</sub>, la cantidad de portlandita perdida es mayor en la carbonatación rápida, lo cual puede interpretarse como que en la carbonatación lenta se forma portlandita durante el proceso de carbonatación o que las carbonataciones de otras fases son más significativas que en la rápida.

En lo que a la evolución del agua de gel C-S-H se refiere, su comportamiento es diferente en ambas carbonataciones. En la carbonatación lenta las cantidades de agua de gel aumentan en todas las humedades, siendo el aumento mucho más importante para bajas HR que para altas. Es decir, cuanto más CO<sub>2</sub> ganan, menos agua de gel combinan. En la carbonatación rápida sólo las probetas del 11% de HR aumentan su cantidad de agua de gel. En las demás o bien se mantiene constante o bien disminuye ligeramente. Igual que ocurre con la portlandita, en la carbonatación lenta da tiempo a que se combine más agua de gel C-S-H. Como a bajas humedades las probetas se carbonatan menos, al final las cantidades de agua de gel respecto al estado inicial son mayores que a altas humedades, donde además de regenerarse el gel, se carbonata.

El efecto de la velocidad de la carbonatación también se comprueba al observar las cantidades de carbonato cálcico formadas. En el ensayo al 0,5% de CO<sub>2</sub> las cantidades formadas a 33% de

HR son similares a las del 65%, considerablemente superiores a las formadas en las probetas carbonatadas al 100% de CO<sub>2</sub> y 33% de HR e inferiores a las de 65% de HR. Asimismo, aunque el rango de valores de las ganancias de peso en ambas carbonataciones, entre 2 y 11%, es muy similar, el comportamiento de las ganancias de peso frente a la humedad relativa presenta algunas diferencias. En la carbonatación al 0,5% de CO<sub>2</sub> los datos de las ganancias de peso se pueden ajustar a parábolas, como se ha visto en los resultados, tanto para la relación a/c 0,5 como para 0,45. En la carbonatación al 100% son necesarias humedades mayores del 33% para que los aumentos de peso por carbonatación sean significativos, es decir, sólo a partir de ese valor se puede realizar el ajuste parabólico. Cuanto más lenta es la carbonatación, de más tiempo se dispone para que el agua producida se recombine, y pueda empezar una reacción que a su vez produzca agua y permita la continuidad del proceso.

Es importante destacar que en ambos tipos de carbonatación se comprueba que las cantidades de carbonato cálcico formadas no equivalen a las cantidades de portlandita perdidas, sino a más del doble, lo cual quiere decir que o bien otras fases se están carbonatando y contribuyendo a la formación de carbonato, o bien se ha seguido formando portlandita durante el proceso de carbonatación, o puede que se den ambos procesos simultáneamente. A altas humedades este efecto es más notable. La porosidad de las probetas después de la carbonatación es mayor en las probetas de mayor a/c y en las carbonatadas a HR altas, lo cual concuerda con los resultados obtenidos de ganancia de CO<sub>2</sub>, es decir, las probetas que más se carbonatan son las que más disminuyen su porosidad.

#### 5.2.2.3. Carbonatación al 0,5% de CO<sub>2</sub> vs Carbonatación natural

Las cantidades de CO<sub>2</sub> absorbidas por las probetas carbonatadas al 0,5% de CO<sub>2</sub> durante un año son menores que las de las probetas carbonatadas al 0,04% de CO<sub>2</sub> durante cuatro años. Sólo las probetas carbonatadas a 53 y 65% alcanzan valores de CO<sub>2</sub> absorbido similares a los de las probetas carbonatadas en el interior. Además, las pastas carbonatadas naturalmente, en el exterior y en el interior, al cabo de cuatro años ya han alcanzado sus valores máximos de CO<sub>2</sub>, mientras que de las carbonatadas al 0,5% de CO<sub>2</sub> a HR constantes sólo las de 11% y 23% han llegado al máximo al cabo de un año.

Además de demostrarse que la evolución de la absorción de CO<sub>2</sub> en atmósferas de diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>, 0,04% y 0,5%, sigue un comportamiento similar, los resultados obtenidos demuestran que carbonatar a humedad constante o variable no influye en la forma de la función exponencial de la evolución temporal. La diferente concentración de CO<sub>2</sub>, el tiempo y las diferentes humedades influyen significativamente en los valores que se alcanzan de ganancia de peso y de CO<sub>2</sub>, así como en las constantes de tiempo  $\tau$  de la ecuación  $y = y_0 + A \cdot e^{-\frac{x}{\tau}}$ .

#### 5.2.2.4. Carbonatación al 100% de CO<sub>2</sub> – Carbonatación con SCCO<sub>2</sub>

En la carbonatación con SCCO<sub>2</sub>, igual que ocurre en la carbonatación con 100% de CO<sub>2</sub>, las probetas que más peso ganan son las de mayor a/c. El comportamiento de ambos fenómenos de carbonatación, en relación con la HR, es totalmente diferente, así como también lo es el rango de valores de los incrementos de peso.

En la carbonatación supercrítica las probetas que más peso ganan por carbonatación son las de menores HR, siendo esta relación prácticamente lineal, mientras que con 100% de CO<sub>2</sub> gas las

probetas a bajas HR apenas se carbonatan y es cerca de 53% HR donde aparece el máximo. Las ganancias de peso por carbonatación con SCCO<sub>2</sub> alcanzan valores del 30% en HR de 11%, mientras que con CO<sub>2</sub> gas los valores máximos no llegan al 12%. La explicación de estas diferencias reside en el hecho de que el CO<sub>2</sub> supercrítico no se disuelve en agua para poder reaccionar con las fases hidratadas del cemento, como ocurre en la carbonatación con CO<sub>2</sub> en estado gas. Debido a que el agua y el CO<sub>2</sub> supercrítico no son miscibles, el agua de los poros actúa en la carbonatación supercrítica como barrera para el paso del CO<sub>2</sub>, en vez de como medio necesario donde tienen que disolverse las fases involucradas en el proceso de carbonatación con CO<sub>2</sub> gas. Por esta razón, cuanto más seca está la probeta, más fácilmente entrará el SCCO<sub>2</sub> en la red de poros y reaccionará.

En ambas carbonataciones las ganancias de peso se relacionan linealmente con las ganancias de CO<sub>2</sub>, siendo la pendiente de las carbonataciones con SCCO<sub>2</sub> mayor del doble de las de CO<sub>2</sub> gas. La portlandita disminuye en prácticamente todas las probetas en ambos tipos de carbonatación, siendo esta disminución mayor cuanto más elevada es la ganancia de CO<sub>2</sub>, es decir, a altas HR en la carbonatación con CO<sub>2</sub> gas y a bajas en la de SCCO<sub>2</sub>. Al final de algunas de las carbonataciones con SCCO<sub>2</sub> a bajas HR no queda nada de portlandita, lo cual no ocurre en ninguna de las carbonataciones con CO<sub>2</sub> gas. El agua de gel disminuye también en casi todos los casos de ambas carbonataciones, no observándose una relación clara con la HR. En ambos tipos de carbonatación se comprueba que las cantidades de carbonato cálcico formadas no equivalen a las cantidades de portlandita perdidas, sino a más del doble, lo cual quiere decir, de nuevo, que, o bien otras fases se están carbonatando y contribuyendo a la formación de carbonato, o bien se ha seguido formando portlandita durante el proceso de carbonatación, o bien ambos procesos a la vez. Este efecto es más importante a altas humedades para la carbonatación con CO<sub>2</sub> gas y a bajas para la supercrítica, lo cual se interpreta teniendo en cuenta lo ya indicado sobre la inmiscibilidad del agua y el SCCO<sub>2</sub>.

Las porosidades después de las dos carbonataciones son mayores en las probetas de mayor a/c. La diferencia entre una carbonatación y otra es el efecto de la humedad, en las carbonatadas con SCCO<sub>2</sub> la porosidad es mayor cuanto mayor la HR de estabilización mientras que en las de CO<sub>2</sub> gas ocurre lo contrario.

Al introducir agua, además de SCCO<sub>2</sub>, en el reactor de carbonatación las ganancias de peso disminuyen de forma prácticamente lineal con la HR, de la misma forma que lo hacían sin agua. Sin embargo, el comportamiento con agua no es tan homogéneo como sin ella, lo cual puede ser debido a la presencia del agua en determinadas zonas dificultando más el paso del SCCO<sub>2</sub> que en otras donde no hay agua.

### **5.2.3. INFLUENCIA DE LA HUMEDAD EN LAS DIFERENTES ATMÓSFERAS DE CARBONATACIÓN**

Como se puede observar en el apartado de resultados experimentales, la humedad del ambiente tiene una influencia determinante en el proceso de combinación de CO<sub>2</sub>. Puesto que el ambiente se caracteriza, además de por la humedad, por la concentración de CO<sub>2</sub>, se evalúa y se compara en este apartado el efecto de humedad en las diferentes atmósferas en función de la concentración de CO<sub>2</sub>.

### 5.2.3.1. Carbonatación al 100% de CO<sub>2</sub>

Las ganancias de peso por carbonatación están condicionadas por la HR del ambiente de exposición. A muy bajas humedades no hay suficiente agua en los poros para disolver a las fases implicadas y permitir su reacción. A humedades intermedias se consiguen condiciones óptimas para la carbonatación, suficiente agua para la disolución, y también suficiente espacio para la difusión del CO<sub>2</sub>. A partir de un cierto valor de humedad, los poros empiezan a estar saturados de agua dificultando así la difusión del CO<sub>2</sub>. Los valores de ganancia de peso por carbonatación en función de la HR alcanzan su valor máximo alrededor del 52% para las probetas de a/c 0,5 y del 61% para las de a/c 0,45. El efecto de la HR, en la combinación de CO<sub>2</sub>, sigue la misma tendencia que en la profundidad de carbonatación medida mediante fenolftaleína. Solo en las probetas carbonatadas a 53 y 65% de HR se aprecia un cambio de tonalidad de la fenolftaleína después de la carbonatación y una ganancia de CO<sub>2</sub> considerable. Por debajo de esas humedades no se produce ni bajada de pH ni combinación de CO<sub>2</sub>.

A bajas HR, la relación a/c prácticamente no tiene influencia en las ganancias de peso por carbonatación. Solamente a partir del 53% de HR se aprecia mayor ganancia en probetas de a/c 0,5 que en las de 0,45. Dado que la diferencia entre una relación a/c y otra es pequeña, son necesarias humedades relativamente altas para que la diferencia de porosidad entre ellas sea notable. A humedades más bajas no 'sobra' agua en ninguno de los dos tipos de probetas, es decir, no se produce una mayor evaporación de agua en las probetas de mayor a/c.

Las pérdidas de portlandita siguen un comportamiento similar al de las ganancias de CO<sub>2</sub>, siendo muy pequeñas para HR entre 11 y 33% y cercanas al 15% para HR de 53 y 65%. El agua de gel C-S-H disminuye ligeramente en casi todas las humedades. No se aprecia una relación directa con la humedad y la ganancia o pérdida de agua de gel.

En cuanto a la influencia de la humedad en la evolución temporal de la absorción de CO<sub>2</sub> en las carbonataciones al 100% de CO<sub>2</sub>, realizadas a humedades relativas constantes entre 53 y 75%, como puede apreciarse en la **Figura 217**, las constantes de tiempo de absorción de CO<sub>2</sub>,  $\tau$ , aumentan con la humedad. A 53% de HR la 'velocidad' de absorción de CO<sub>2</sub> es entre 5 y 6 veces superior a las correspondientes a humedades de 65 y 75%. Los máximos de absorción,  $A$ , sin embargo, son muy similares en los tres casos, alrededor del 24%, es decir, prácticamente no varían con la humedad (**Figura 218**). Según estas relaciones, las probetas carbonatadas a la menor humedad serán las que menos tiempo tardan en alcanzar el máximo de absorción, pero si se dejan el tiempo suficiente, las tres alcanzarán el mismo valor de CO<sub>2</sub> absorbido.



Figura 217.  $\tau$  vs HR en carbonatación acelerada al 100% de  $\text{CO}_2$ .

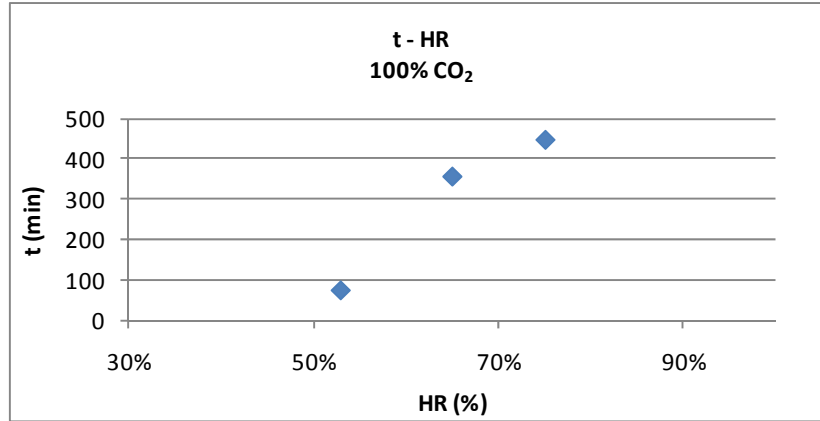
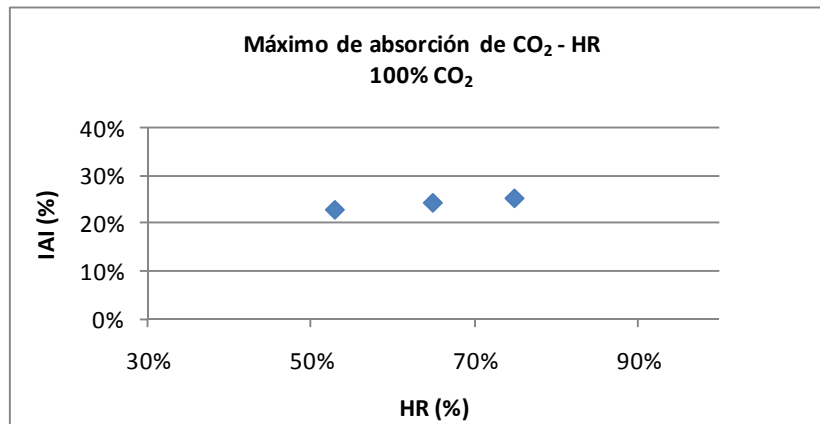


Figura 218. Máximo de absorción vs HR carbonatación acelerada al 100% de  $\text{CO}_2$ .



### 5.2.3.2. Carbonatación al 0,5% de $\text{CO}_2$

El comportamiento de las ganancias de peso de las probetas carbonatadas al 0,5% de  $\text{CO}_2$  es similar al de las carbonatadas al 100% en su relación con la HR, ajustándose a parábolas, como se ha visto en el apartado de los resultados, con máximos, cercanos al 10% respecto al peso inicial, situados a HR entre 45 y 50% para relaciones a/c 0,45 y 0,5, es decir desplazados hacia HR menores con respecto a la carbonatación al 100% de  $\text{CO}_2$ . Tampoco en este tipo de carbonatación la relación a/c tiene influencia alguna en la ganancia de peso para humedades por debajo del 33%.

La evolución con el tiempo de las ganancias de peso por carbonatación sigue, para todas las humedades, un comportamiento exponencial del tipo  $y = y_0 + A \cdot e^{-\frac{x}{\tau}}$ . Al cabo de un año solo las probetas carbonatadas en atmósferas de 11 y 33% de HR han alcanzado su máximo. Según los coeficientes del ajuste exponencial, las probetas carbonatadas al 53% de HR son las que tardarán más tiempo en alcanzar su valor máximo de incremento de peso. Son también estas probetas las que más peso ganan en todos los tiempos considerados. Aunque, como se ha dicho anteriormente, el comportamiento de las ganancias de peso y de la profundidad respecto a la HR es similar, su evolución temporal es diferente. El frente de cambio de pH se ajusta razonablemente bien a una función proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Sin embargo, los incrementos de peso se ajustan a funciones del tipo  $y = y_0 + A \cdot e^{-\frac{x}{\tau}}$  con un límite máximo, condicionado principalmente por la cantidad inicial de CaO del cemento.

Las pérdidas de portlandita siguen un comportamiento muy similar al de las ganancias de  $\text{CO}_2$ , como en la carbonatación al 100%, aumentando con la HR hasta un máximo alrededor del 50% y disminuyendo después de forma parabólica. Las ganancias de agua de gel C-S-H siguen el comportamiento opuesto, es decir, a humedades muy bajas las ganancias son considerablemente mayores que a humedades intermedias, de forma también parabólica.

Concluyendo, las carbonataciones a HR constantes dan lugar a aumentos de peso en las probetas correspondientes a las ganancias de  $\text{CO}_2$  y de agua de gel C-S-H menos las pérdidas de portlandita. La relación tanto de las pérdidas como de las ganancias con la humedad es de forma parabólica, encontrándose los máximos de las ganancias de peso y de  $\text{CO}_2$  y los mínimos de las ganancias de agua de gel y de las pérdidas de portlandita alrededor de 45-50% HR.

En las carbonataciones a 0,5% de  $\text{CO}_2$  los valores de la constante de tiempo del aumento de peso por carbonatación,  $\tau$ , relacionados con los de absorción de  $\text{CO}_2$ , alcanzan un máximo alrededor del 50% de HR. En la **Figura 219** se representan los valores de las probetas de relaciones a/c 0,45 y 0,5 carbonatadas en humedades desde 11 hasta 65%. Como puede observarse, las probetas de a/c 0,45 presentan, para HR entre 53 y 75%, valores de  $\tau$  superiores a los de las probetas de a/c 0,5, es decir, las probetas de mayor a/c tardan menos en alcanzar su valor máximo de absorción de  $\text{CO}_2$ , debido, probablemente, como ya se ha indicado, a la mayor porosidad. En cuanto a los valores máximos de incremento de peso, como se aprecia en la **Figura 220**, la tendencia respecto a la HR es muy similar a la de  $\tau$ , presentando un máximo alrededor del 50% de HR. Sin embargo, en este caso las diferencias entre las dos relaciones a/c son prácticamente inexistentes. Estas gráficas indican que las probetas que más peso pueden ganar, o que más  $\text{CO}_2$  pueden absorber, son a su vez las que más tiempo tardarán en alcanzar ese valor máximo. En la **Figura 221** se representan los valores de  $\tau$  en función de los valores de incremento máximo de peso para estas HR consideradas, entre 11 y 65%.

**Figura 219. Tau vs HR carbonatación acelerada al 0,5% de  $\text{CO}_2$ .**

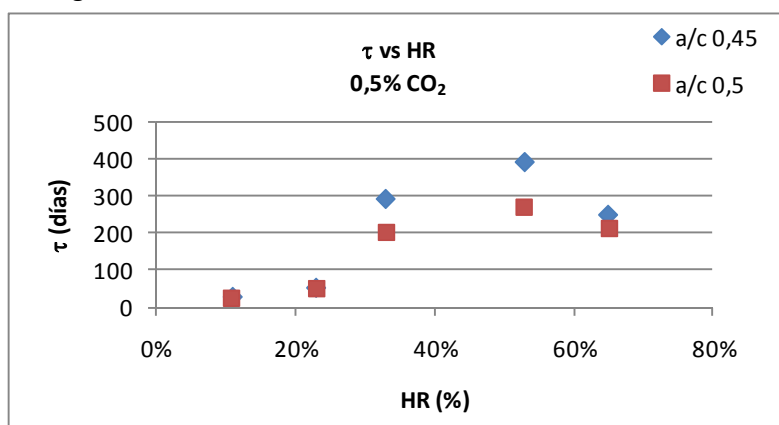
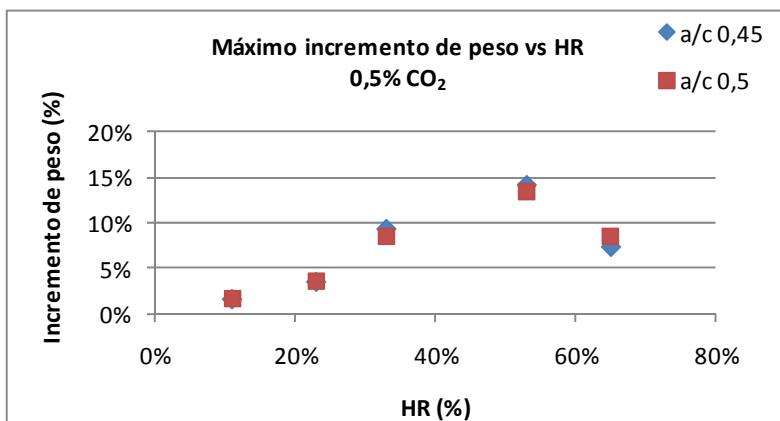
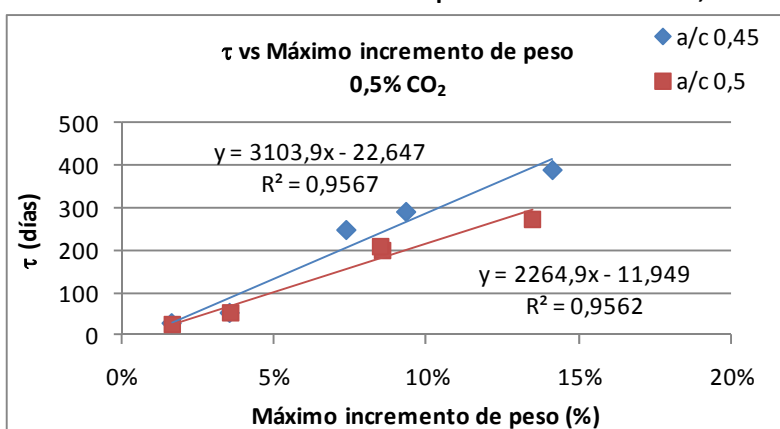


Figura 220. Máximo incremento de peso vs HR carbonatación acelerada al 0,5% de CO<sub>2</sub>.Figura 221. Tau vs máximo incremento de peso carbonatación al 0,5% de CO<sub>2</sub>.

### 5.2.3.3. Carbonatación natural

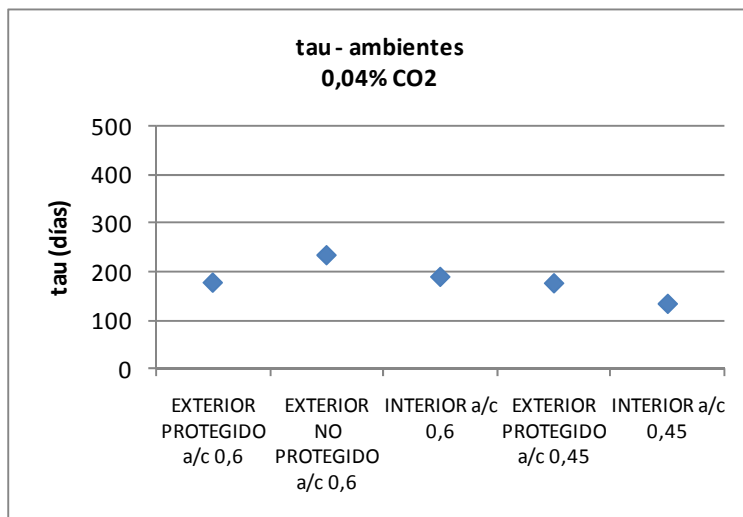
En primer lugar hay que señalar que, tanto en el ambiente interior como en el exterior, se producen variaciones de humedad considerables a lo largo del año, siendo éstas menores en el interior. En el ambiente exterior, además de la HR, es importante tener en cuenta el efecto de la lluvia que modifica considerablemente la humedad interna de las pastas de cemento.

Aunque la profundidad de carbonatación, o frente de cambio de pH, es mayor en las probetas protegidas de la lluvia que en las no protegidas, la combinación de CO<sub>2</sub> es en muchos casos mayor en las no protegidas. Esto es debido a que, aunque durante un tiempo no se permite la difusión del CO<sub>2</sub>, a medida que se va secando el agua de los poros, de fuera hacia dentro, el CO<sub>2</sub> puede entrar y combinarse en esas zonas de HR óptima, aunque no puede pasar hacia adentro puesto que los poros más internos siguen saturados de agua. Es decir, en las probetas expuestas a la lluvia se dificulta más la entrada de CO<sub>2</sub>, pero se dan condiciones más adecuadas de humedad para la reacción en las zonas accesibles. En las probetas protegidas no se producen estos bloqueos, pero tampoco se consiguen condiciones de HR óptima para la carbonatación tan a menudo como en las no protegidas.

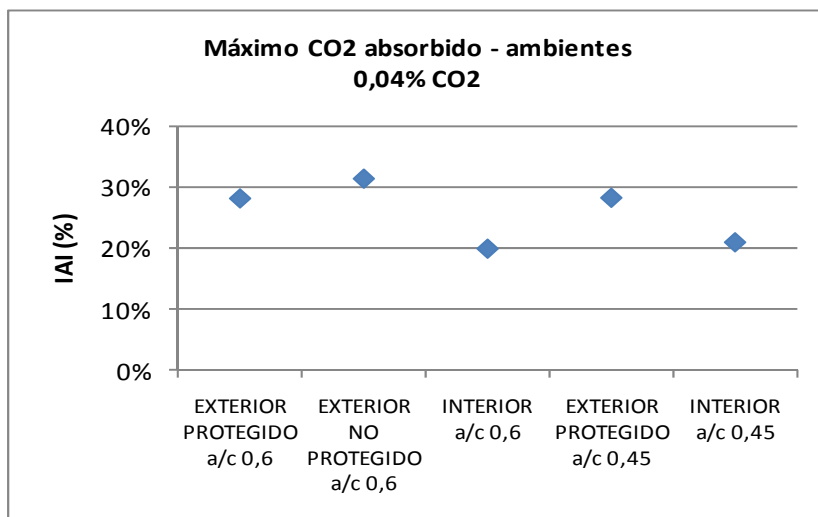
Para comparar la relación de la 'velocidad' de absorción de CO<sub>2</sub> con la humedad en las probetas sometidas a carbonatación natural, con las obtenidas de carbonatación acelerada, se consideran, como en el apartado de la concentración de CO<sub>2</sub>, las probetas fabricadas con el mismo cemento y con relaciones a/c similares. En la **Figura 222** se representan los valores de

$\tau$  para cada ambiente. Se trata de valores muy similares cercanos a los 200 días. La influencia de la humedad del ambiente no es tan evidente como en los casos de carbonatación acelerada a HR constante. En cuanto a los máximos de absorción, **Figura 223**, aquí sí se aprecia que en el ambiente interior de menor humedad media, los valores son menores que en los ambientes exteriores. Como se deduce de las gráficas, en el caso de la carbonatación natural a HR variables no se encuentra una relación entre la velocidad de absorción de  $\text{CO}_2$  y el máximo de  $\text{CO}_2$  alcanzado, tal y como ocurría en las carbonataciones aceleradas a HR constantes (**Figura 221**).

**Figura 222.  $\tau$  vs ambientes carbonatación natural 0,04%  $\text{CO}_2$ .**



**Figura 223. Máximo de absorción vs ambientes carbonatación natural 0,04%  $\text{CO}_2$ .**



#### 5.2.3.4. Carbonatación acelerada con $\text{CO}_2$ supercrítico

La influencia de la humedad en la carbonatación supercrítica, como ya se ha comentado en apartados anteriores, es muy diferente a la de la carbonatación con  $\text{CO}_2$  gas. En el caso del  $\text{CO}_2$  supercrítico el agua de los poros no actúa como medio de disolución para la reacción del  $\text{CO}_2$  con las fases hidratadas del cemento, sino como barrera que dificulta el paso del  $\text{CO}_2$  supercrítico. Es por esto que cuanto menor sea la humedad a la que se hayan estabilizado las

probetas, mejor entrará el  $\text{SCCO}_2$  y más se carbonatará. Así, las ganancias de peso y de  $\text{CO}_2$  y las pérdidas de portlandita disminuyen linealmente con la humedad (**Figura 140**).

#### 5.2.4. PROPUESTA DE MODELO PARA LA PREDICCIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE LA ABSORCIÓN DE $\text{CO}_2$

La fórmula propuesta para el cálculo de la cantidad de  $\text{CO}_2$  que se absorberá en un determinado elemento de hormigón es la función exponencial  $y = y_0 + A \cdot e^{-x/\tau}$ , donde los parámetros  $y_0$ ,  $A$  y  $\tau$  se pueden determinar a partir de algunas de las características del material y del ambiente de exposición.

Los parámetros  $y_0$  y  $A$  están relacionados entre sí por la ecuación  $A = y_{\text{inicial}} - y_0$ . Es decir, el valor máximo de  $\text{CO}_2$  que puede llegar a combinar un elemento de base cemento es igual a la cantidad inicial de  $\text{CO}_2$  antes de la exposición,  $y_{\text{inicial}}$ , correspondiente a la adición caliza del cemento, más la cantidad máxima de  $\text{CO}_2$  que el elemento puede absorber,  $y_0$ .

Todos los cementos ‘sin adición de caliza’ pueden contener hasta un 5% de adición caliza. Los cementos ‘con adición de caliza’ de tipo II, denominados A-L, A-LL, B-L y B-LL, contienen porcentajes de adición caliza variables entre 6 y 20% los de tipo A y, entre 21 y 35%, los de tipo B. A su vez, los cementos compuestos de tipo II denominados A-M y B-M también pueden contener adición caliza, además de otras adiciones, hasta valores de 20 y 35%, respectivamente. Para los cementos ‘sin adición de caliza’, es decir, los que solo pueden contener un 5% de la misma, el valor inicial de  $\text{CO}_2$  puede llegar hasta 2,2 gramos por cada 100 gramos de cemento, equivalentes a 5 g de carbonato cálcico. Tal y como se ha comprobado experimentalmente todos los cementos ‘sin adición de caliza’ contienen cantidades de caliza cercanas al máximo, de forma que, para la estimación de los coeficientes de la ecuación, se considera que  $y_{\text{inicial}}$  es igual a 2,2%, en gramos de  $\text{CO}_2$  por cada 100 gramos de cemento.

Para los cementos ‘con adición de caliza’, si no se conoce exactamente la proporción se utiliza el valor medio entre el máximo y el mínimo. Para los cementos ‘compuestos’ con dos o tres adiciones minerales se calcula la proporción de caliza considerando cantidades similares de todas ellas y calculando valores medios.

Conociendo el valor inicial solo es necesario estimar uno de los dos parámetros,  $A$  o  $y_0$ , y calcular el otro con la ecuación que los relaciona.

A partir de las relaciones obtenidas en el apartado 5.2.1. es posible calcular  $y_0$  a partir de los porcentajes de  $\text{CaO}$  en el cemento para los tres ambientes considerados. La ecuación correspondiente es la siguiente:

$$y_0 = a \cdot \frac{44}{56} \cdot \% \text{CaO} - b$$

Los coeficientes  $a$  y  $b$  de cada ambiente aparecen en la **Tabla 49**.

**Tabla 49. Coeficientes de la relación entre  $y_0$  y el porcentaje de CaO en el cemento.**

	$a$	$b$ (% CO <sub>2</sub> )
Exterior protegido	69,5%	1,3%
Exterior no protegido	72,3%	3,5%
Interior	59,7%	5,1%

Si se trata de un elemento fabricado con cemento tipo II sin adición de caliza expuesto en un ambiente protegido de la lluvia, interior o exterior, los correspondientes coeficientes aparecen en la **Tabla 50**.

**Tabla 50. Coeficientes de la relación entre  $y_0$  y el porcentaje de CaO en cementos tipo II sin caliza.**

	$a$	$b$ (% CO <sub>2</sub> )
Exterior protegido	98,3%	13,1%
Interior	61,3%	6,1%

El valor de  $y_0$  es independiente del espesor del elemento y prácticamente independiente de la relación  $a/c$ . Se trata de un parámetro que se puede determinar a partir del contenido de CaO en el cemento y del ambiente en el que vaya a estar situado el elemento en cuestión durante su vida útil.

En carbonatación acelerada al 100% de CO<sub>2</sub> y HR constante los valores de  $y_0$  se encuentran dentro del rango de los de natural, por debajo de los del exterior y por encima de los del interior, es decir, aumentar la concentración de CO<sub>2</sub> no dará lugar a mayor combinación total de CO<sub>2</sub>. La mayor diferencia entre uno y otro proceso es la velocidad de reacción.

El parámetro  $\tau$ , es decir, el tiempo que se tardará en alcanzar el 63,2% del valor máximo de CO<sub>2</sub> absorbido, depende, además del espesor del elemento considerado, del tipo de cemento, de la relación  $a/c$ , de la concentración de CO<sub>2</sub> y de la HR del ambiente. Como se ha visto en los resultados, en carbonataciones naturales en el ambiente interior las probetas con menor relación  $a/c$  presentan valores entre 50 y 130 días, inferiores a los de las probetas de  $a/c$  0,6, entre 100 y 230 días. En el exterior el comportamiento es, en la mayoría de los casos, opuesto, encontrándose los valores de  $\tau$  de las probetas de  $a/c$  0,6 entre 50 y 150 días y los de las probetas de  $a/c$  0,45 entre 150 y 300 días; el exterior no protegido es el ambiente que mayor número de excepciones presenta. Para la estimación de  $\tau$ , dado que las relaciones con las variables de las que depende no están claramente establecidas, lo más conveniente es usar el mayor valor de cada uno de los rangos indicados, es decir, 230 para el interior y 300 para el exterior. De esta forma, pasado ese tiempo es seguro que se ha alcanzado el 63,2% del máximo de CO<sub>2</sub> absorbido. A su vez, para calcular cuánto se tardará en combinar el máximo en la zona más superficial de un elemento de hormigón, utilizar los mayores  $\tau$  garantiza que en ese tiempo se alcanzará el máximo de absorción de CO<sub>2</sub>. Otra posibilidad para calcular el tiempo que el elemento tardará en alcanzar el máximo de absorción es introducir el menor y el mayor valor de  $\tau$  en la ecuación exponencial y, con los dos valores obtenidos, estimar el rango en el cual se encuentra el tiempo de máxima combinación.

Comparando espesores similares de probetas fabricadas con cementos sin adiciones y relaciones a/c similares, se pueden establecer las relaciones entre la carbonatación al 100% de CO<sub>2</sub> a humedad relativa constante y las correspondientes al 0,04% CO<sub>2</sub> en los tres ambientes naturales de humedad variable. En la **Tabla 51** se encuentran los tiempos equivalentes a 1 año de carbonatación natural en cada uno de los tres ambientes expresados en horas de carbonatación al 100% de CO<sub>2</sub> en humedad relativa constante.

**Tabla 51. Tiempos equivalentes a un año de carbonatación natural.**

	Tiempo equivalente en atmósfera de 100% CO <sub>2</sub> y HR constante (horas)		
	53% HR	65% HR	75% HR
1 año en interior	3	14	17
1 año en exterior no protegido	2	9	12
1 año en exterior protegido	2	11	14

Según estas relaciones, elementos de 1 cm de espesor sometidos a una concentración de 100% de CO<sub>2</sub> y a una HR del 53% durante ocho horas, alcanzarán las mismas cantidades de CO<sub>2</sub> combinado que si se expusieran durante cuatro años en el exterior. Tanto este resultado como todos los anteriores referidos a ‘velocidad’ de absorción son aplicables a la parte más superficial de cualquier elemento de hormigón.

### **5.3. RELACIÓN ENTRE LA PROFUNDIDAD DEL FRENTE DE CAMBIO DE pH Y LA CANTIDAD DE CO<sub>2</sub> ABSORBIDO**

Una vez discutidas las variables que influyen en el avance del frente de pH y en la absorción de CO<sub>2</sub>, así como las ecuaciones cinéticas que definen la evolución temporal de cada proceso, se evalúan en este apartado las relaciones entre ambos fenómenos. En primer lugar, se analiza la absorción de CO<sub>2</sub> en las zonas de pH inferior a 9 y su posible relación con la profundidad del frente de cambio de pH. A continuación se evalúa la distribución espacial del CO<sub>2</sub> absorbido, relacionada con el avance del frente. La influencia del ambiente de exposición, HR y CO<sub>2</sub>, se compara para ambos fenómenos. Por último, se exponen las correlaciones entre las evoluciones temporales de ambos procesos y se propone un ejemplo para ilustrar la correspondencia espacial y temporal de la absorción de CO<sub>2</sub> y de la evolución del frente de cambio de pH.

#### **5.3.1. ABSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN ZONA DE pH<9**

Los hidróxidos de calcio, sodio y potasio formados durante la hidratación del cemento, son los responsables del control de la alcalinidad de la disolución existente en los poros del hormigón. La solubilidad de los hidróxidos de sodio y potasio en agua, 111 y 119 g/100ml a 20°C, es considerablemente superior a la del hidróxido de calcio, 0,185 g/100ml en las mismas condiciones. En el caso del hidróxido cálcico, la solubilidad depende del pH y el máximo de se

alcanza para pH 12,6; a partir de ese valor empieza a disminuir. La presencia de los hidróxidos de sodio y potasio disueltos permite alcanzar valores de pH cercanos a 13,4, a los cuales el hidróxido cálcico presenta valores de solubilidad muy bajos. Estas diferencias de solubilidad son las responsables de que la portlandita precipite y los hidróxidos de sodio y potasio permanezcan en la disolución de los poros.

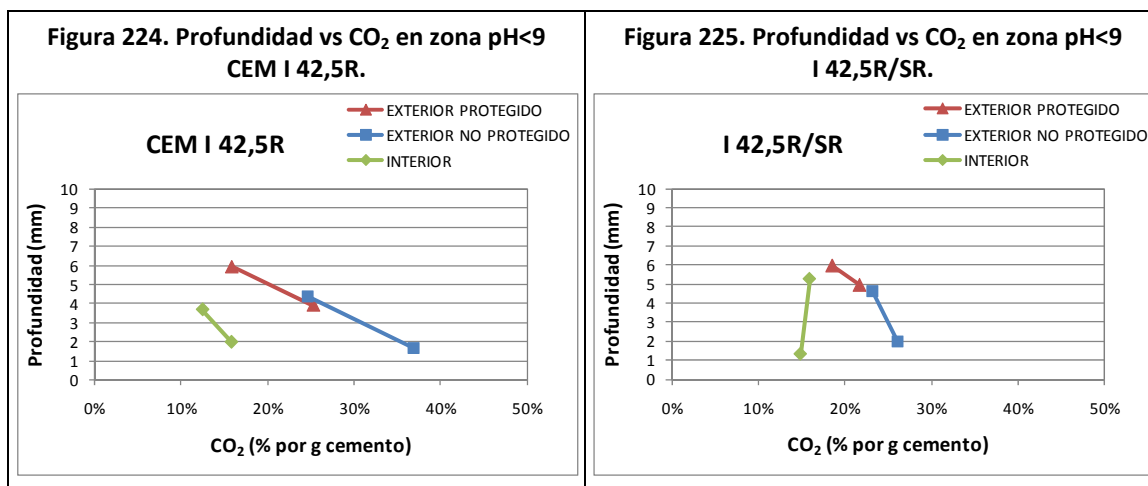
Cuando el  $\text{CO}_2$  penetra y se disuelve en la disolución existente en los poros se produce una acidificación de la misma por la producción de protones y el consiguiente consumo de  $\text{OH}^-$ . Al disminuir la concentración de  $\text{OH}^-$ , con la consecuente bajada de pH, la portlandita aumenta su solubilidad y se empieza a disolver aportando iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . Los  $\text{OH}^-$  contribuyen a mantener el pH alcalino y los iones  $\text{Ca}^{2+}$  reaccionan con los  $\text{CO}_3^{2-}$ , precipitando en forma de  $\text{CaCO}_3$ . La progresiva disolución del hidróxido cálcico a medida que va disminuyendo la concentración de  $\text{OH}^-$  da lugar a un efecto tampón, según el cual el pH se mantendría mientras hubiera portlandita para disolver. Por otro lado, los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  presentes, los cuales también compiten por el  $\text{CO}_3^{2-}$ , no precipitan en forma de carbonato ya que la solubilidad de los mismos es entre 3 y 4 órdenes de magnitud superior a la del carbonato cálcico. Estos iones disueltos mantienen el pH por encima de 10,4, valor para el cual se forma un tampón carbonato-bicarbonato. Es decir, para que el pH baje por debajo de ese valor es necesario que los iones alcalinos desaparezcan de la disolución, como sugieren Alonso et al. [90], incorporándose al gel de sílice formado como resultado de la carbonatación del C-S-H [45].

Para analizar las relaciones entre la disminución del pH y la formación de carbonato cálcico se examina en primer lugar la dependencia entre la profundidad de la zona de pH inferior a 8-9 (fenolftaleína incolora) y la cantidad de  $\text{CO}_2$  combinada en esa zona. Se estudia esta dependencia para hormigones expuestos a carbonatación natural durante un año.

En las **Figuras 224 y 225** se representan los datos correspondientes a los hormigones fabricados con cementos sin adiciones: CEM I 42,5R y I 42,5R/SR, respectivamente. En el caso de los hormigones de cemento CEM I 42,5R (**Figura 224**), mayor relación a/c da lugar a mayor profundidad y a menor absorción de  $\text{CO}_2$  en la zona de pH menor de 9. El comportamiento es similar en los tres ambientes, siendo las diferencias de absorción entre una relación a/c y otra más significativas en el exterior que en el interior. En los hormigones de cemento I 42,5R/SR del exterior (**Figura 225**) se encuentra una tendencia similar, es decir, menor a/c da lugar a menor profundidad y a mayor absorción de  $\text{CO}_2$  en la zona de pH inferior a 9. En el interior, sin embargo, aunque la profundidad de los hormigones de a/c 0,6 sea mayor que la correspondiente a los de a/c 0,45, las cantidades de  $\text{CO}_2$  absorbidas en esa profundidad son similares en ambos hormigones.

En hormigones sin adiciones, menor a/c implica menor profundidad del frente de cambio de pH y, en general, mayor absorción de  $\text{CO}_2$  en la zona de pH inferior a 9. Puesto que la relación a/c condiciona la porosidad, su influencia en la carbonatación es determinante. Cuanto mayor sea la porosidad, más se favorecerá la difusión. Además cuanto mayor sea la superficie específica susceptible de carbonatarse más  $\text{CO}_2$  se podrá combinar. Pero, dado que la cantidad de material carbonatable por unidad de volumen es menor cuanto mayor sea la porosidad, la cantidad total de  $\text{CO}_2$  combinado puede ser menor en un hormigón muy poroso que en uno poco poroso. Es decir, el aumento de la relación a/c hace que la profundidad del frente de pH aumente, pero no siempre implica el aumento de la cantidad de productos carbonatados.



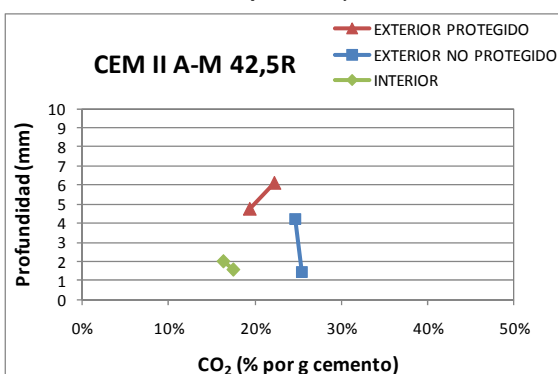


Comparando los ambientes de exposición, se observa que el interior da lugar a absorciones de CO<sub>2</sub> menores que las de los ambientes exteriores, y a profundidades similares a las del exterior no protegido. Es en los hormigones situados el exterior protegido en donde se alcanzan mayores profundidades del frente de cambio de pH; las cantidades de CO<sub>2</sub> absorbidas en este ambiente se encuentran entre las del interior y las del exterior no protegido. Es decir, la exposición a la lluvia da lugar a menor profundidad y a mayor combinación de CO<sub>2</sub>. Como ya se ha explicado, el bloqueo de los poros dificulta la difusión durante algunos períodos, pero tanto en el mojado como en el secado se favorece la reacción al pasar por condiciones de humedad adecuadas para la misma.

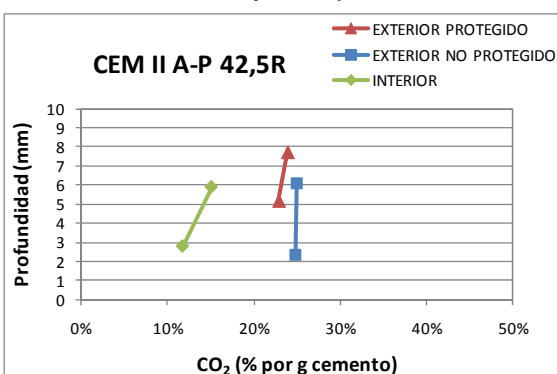
En cuanto a las diferencias entre un hormigón y otro, aun siendo las profundidades y las cantidades de CO<sub>2</sub> absorbido similares, se aprecia una mayor disminución de la absorción con la profundidad en los hormigones de CEM I 42,5R que en los de I 42,5R/SR. Los hormigones de CEM I 42,5R, con mayor cantidad de aluminato tricálcico y también con mayor porcentaje de CaO, dan lugar a mayores combinaciones de CO<sub>2</sub> en las zonas de pH inferior a 9 que los hormigones de I 42,5R/SR, es decir, en este caso, la composición química del cemento juega un papel importante en la combinación de CO<sub>2</sub> pero no influye apenas en el avance del frente de cambio de pH.

En las Figuras 226-229 se representan las relaciones entre las profundidades del frente de pH y las cantidades de CO<sub>2</sub> absorbidas en las zonas de pH menor de 9 para hormigones fabricados con cementos con 6-20% de adiciones (varias, puzolana, escoria y ceniza volante). También en estos casos las menores profundidades corresponden a los hormigones de menor relación a/c. Sin embargo ahora, menor profundidad no implica siempre mayor combinación de CO<sub>2</sub>. En el exterior protegido ocurre lo contrario, es decir, mayor a/c da lugar a mayores profundidades y a mayores absorciones de CO<sub>2</sub>. En el exterior no protegido sí se aprecia una mayor combinación de CO<sub>2</sub> en las probetas de menor a/c y de menor profundidad. Por último, en el interior, el comportamiento varía con cada una de las adiciones. Igual que ocurre en los hormigones sin adiciones, también en estos casos se observan mayores profundidades en el exterior protegido y mayores absorciones en el no protegido.

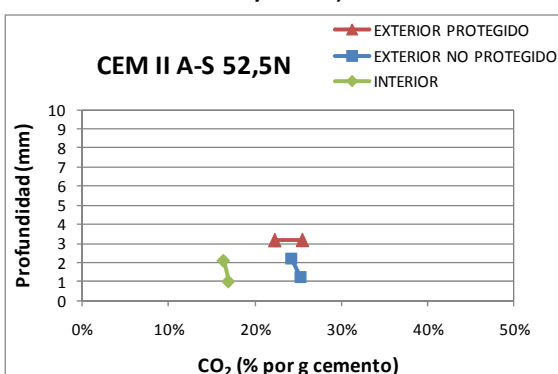
**Figura 226. Profundidad vs CO<sub>2</sub> en zona pH<9  
CEM II/A-M 42,5R.**



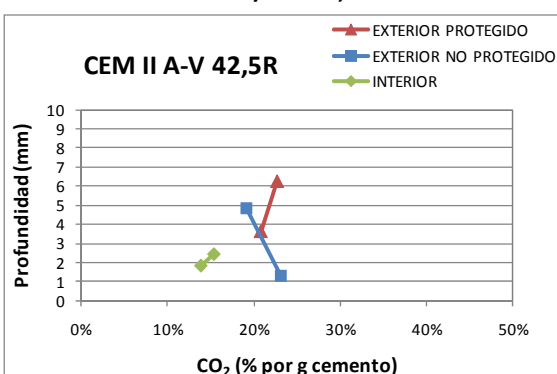
**Figura 227. Profundidad vs CO<sub>2</sub> en zona pH<9  
CEM II/A-P 42,5R.**



**Figura 228. Profundidad vs CO<sub>2</sub> en zona pH<9  
CEM II/A-S 52,5N.**



**Figura 229. Profundidad vs CO<sub>2</sub> en zona pH<9  
CEM II/A-V 42,5R.**

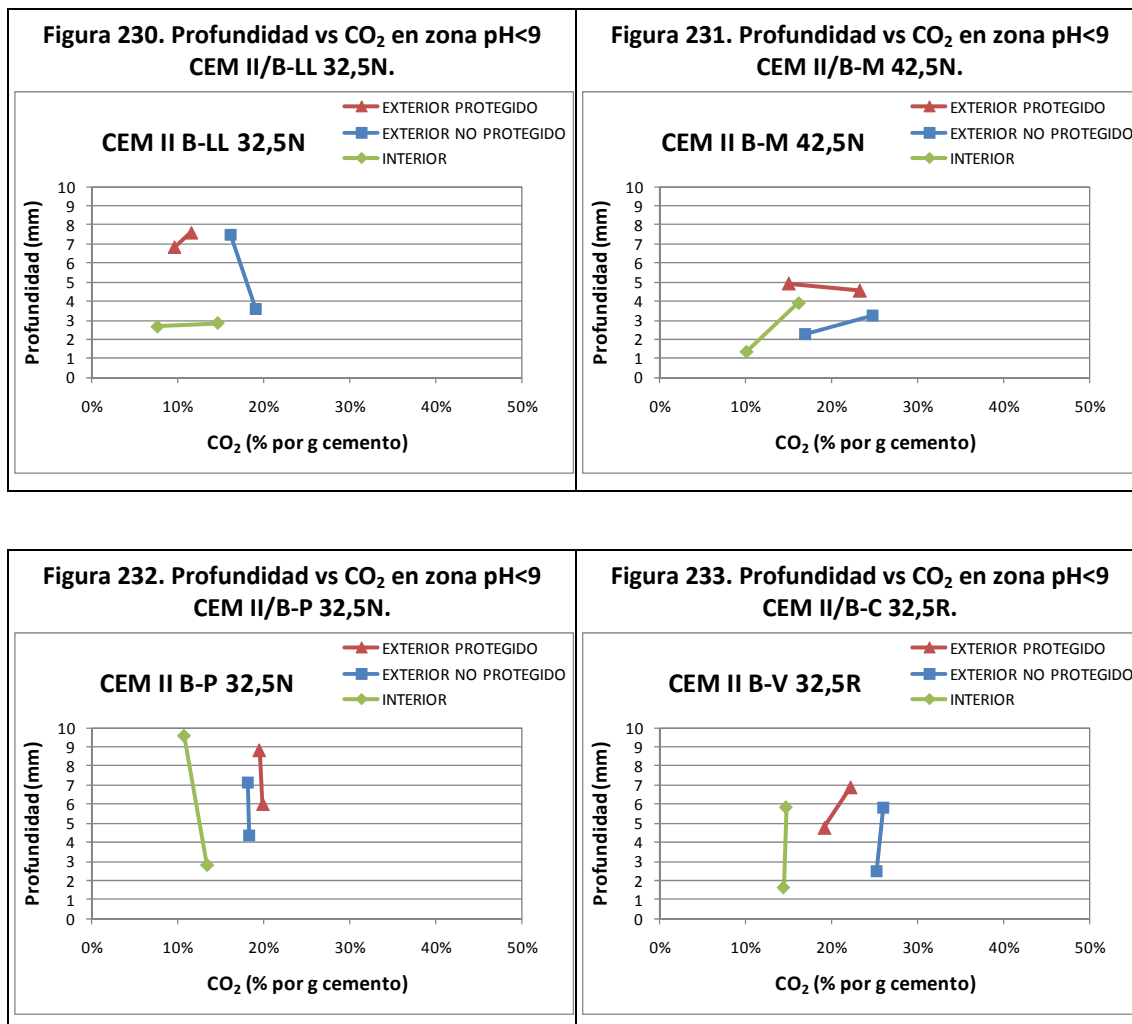


Comparando los cuatro tipos de cemento, las probetas fabricadas con puzolana son las que dan lugar a las mayores profundidades. A continuación, las de adiciones varias y las de ceniza presentan profundidades similares. Por último, las profundidades de las fabricadas con cemento con escoria son considerablemente inferiores a las demás. En cuanto a las cantidades de CO<sub>2</sub> absorbidas en cada ambiente, los valores correspondientes a los cuatro hormigones se encuentran dentro de los mismos rangos.

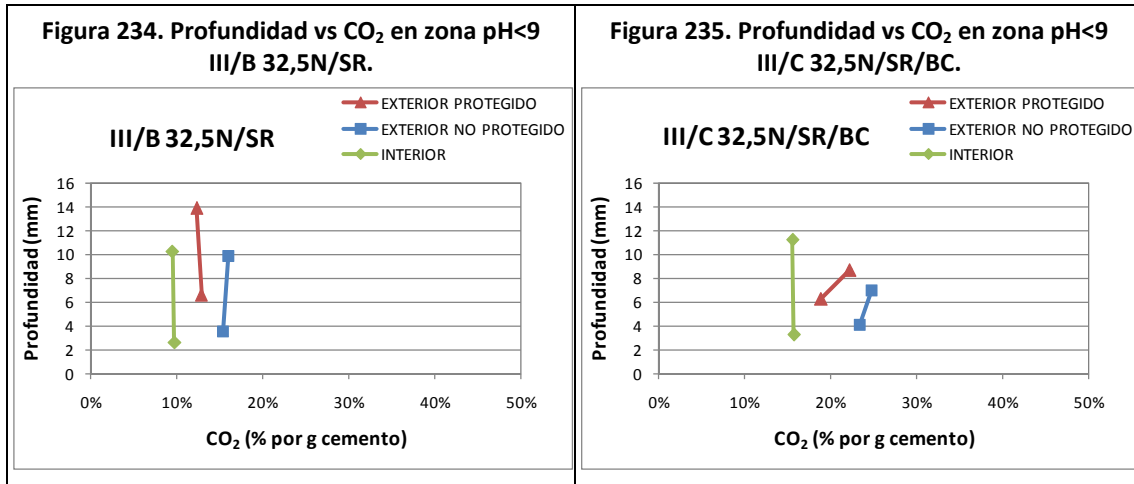
En las **Figuras 230-233** se representan las relaciones entre las profundidades del frente de pH y las cantidades de CO<sub>2</sub> absorbidas en las zonas de pH menor de 9, para hormigones fabricados con cementos con 21-35% de adiciones (caliza, varias, puzolana y ceniza volante). En estas gráficas se aprecia la misma influencia de la relación a/c en la profundidad del frente de cambio de pH, es decir, aumentando la profundidad con la relación a/c. La relación entre la combinación de CO<sub>2</sub> y las diferentes relaciones a/c en el hormigón es variable, siendo en la mayoría de los casos menor la absorción en las probetas de menor a/c. En relación con los ambientes de exposición, en la casi totalidad de las probetas ensayadas, las mayores profundidades corresponden a los hormigones del exterior protegido y las mayores absorciones a los del no protegido. Igual que en los hormigones de 6-20% de adiciones, las mayores profundidades corresponden a los cementos con puzolana. Las absorciones de CO<sub>2</sub> se encuentran también en los mismos rangos, siendo ligeramente superiores en los hormigones de ceniza volante. También en estos hormigones se observa cómo diferentes profundidades de

carbonatación se corresponden con valores prácticamente iguales de combinación de  $\text{CO}_2$ , es decir, aunque el frente penetre más hacia el interior de las probetas, no se combina menos  $\text{CO}_2$ , como ocurría en los hormigones sin adiciones.

Comparados con los hormigones de 6-20% de adiciones se observa que, en general, mayor cantidad de adiciones da lugar a mayor profundidad y a menor combinación de  $\text{CO}_2$ .



Por último, se comparan los hormigones fabricados con cementos con altos porcentajes de escoria, III/B 32,5N/SR con 66-80% y III/C 32,5N/SR/BC con 81-95% (Figuras 234 y 235). En el primer caso (Figura 234) las profundidades varían considerablemente con la relación a/c, mientras que las cantidades de  $\text{CO}_2$  absorbidas son prácticamente iguales para ambas relaciones a/c. En el segundo caso (Figura 235), se aprecia el mismo comportamiento en los hormigones del interior, aunque las cantidades de  $\text{CO}_2$  son superiores. En los exteriores, al aumentar la relación a/c aumentan tanto la profundidad como el  $\text{CO}_2$  combinado, siendo las profundidades menores y las cantidades de  $\text{CO}_2$  mayores que las correspondientes al cemento III/B. Mayor cantidad de adiciones, en este caso, no da lugar a mayor profundidad ni a menor combinación de  $\text{CO}_2$ .



En resumen, menores relaciones a/c dan lugar a menores ‘profundidades de carbonatación’ indicadas por la fenolftaleína, pero no siempre se corresponden con mayores absorciones de CO<sub>2</sub> en la zona ‘carbonatada’ indicada por la fenolftaleína, es decir, en la zona de pH inferior a 9. Las mayores profundidades se encuentran en los hormigones del exterior protegido, y las mayores absorciones de CO<sub>2</sub>, en los del exterior no protegido. En el ambiente interior se encuentran las menores absorciones de CO<sub>2</sub> y, en la mayoría de los casos, las menores profundidades del frente de cambio de pH.

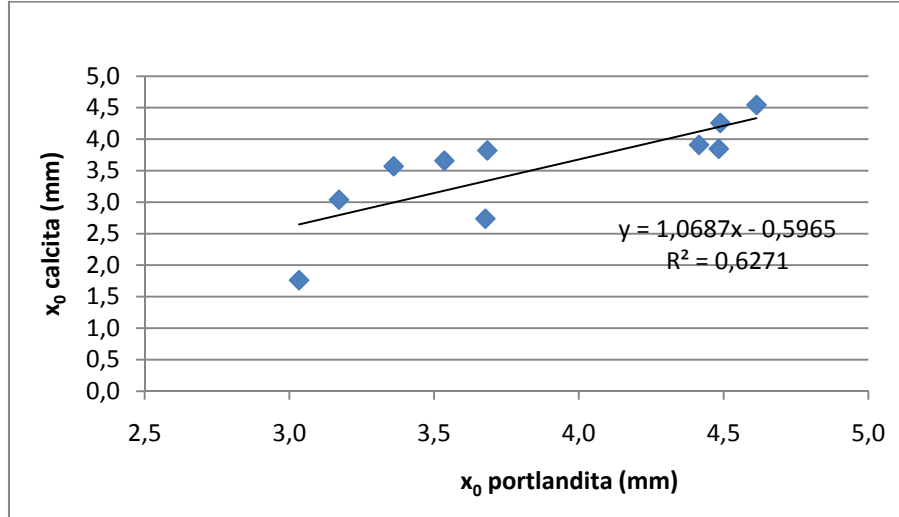
En la zona de pH menor de 8-9 las cantidades de CO<sub>2</sub> que se combinan varían (en los hormigones estudiados entre el 10 y el 30%) en función del ambiente de exposición y del tipo de hormigón, es decir, de la humedad, de la concentración de álcalis y de las cantidades de portlandita, C-S-H y aluminatos hidratados susceptibles de carbonatarse.

### 5.3.2. PERFILES DE CARBONATACIÓN

#### 5.3.2.1. Relaciones entre calcita, portlandita y profundidad de carbonatación

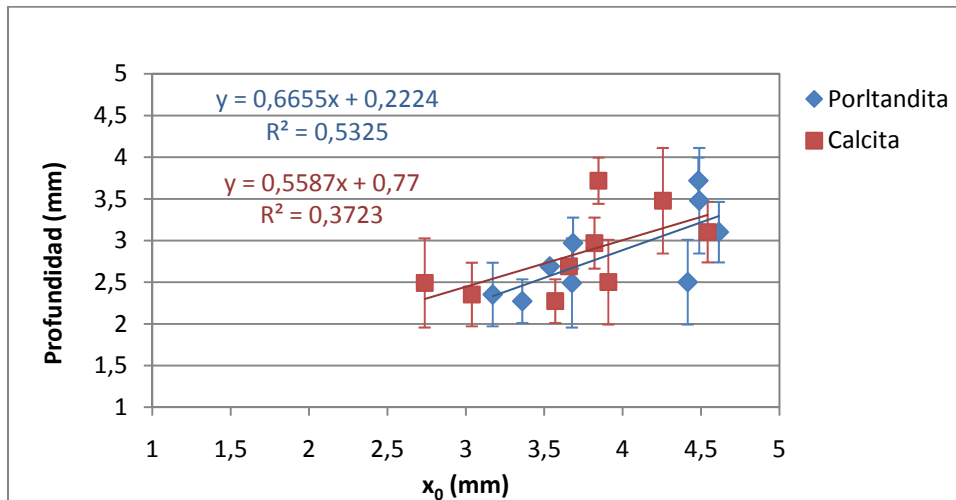
Aunque las cantidades de carbonato cálcico formadas son también debidas a la carbonatación de otras fases (C-S-H, aluminatos) además de la portlandita, existen relaciones entre los perfiles de CaCO<sub>3</sub> y de Ca(OH)<sub>2</sub> dentro de las probetas. Como ya se ha visto, la concentración de ambas fases en función de la profundidad se ajusta a una ecuación sigmoideal del tipo  $y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{-\frac{x - x_0}{dx}}}$ . Los puntos de inflexión  $x_0$  corresponden a las profundidades en las cuales  $y$  (concentración de la fase) toma el valor medio entre el máximo y el mínimo de concentración de la fase en cuestión, es decir, donde la derivada de la función alcanza su valor máximo. Entre los puntos de inflexión de la calcita y los de la portlandita existe una relación prácticamente lineal (**Figura 236**): a medida que aumenta la profundidad a la cual aparece el punto de inflexión de una fase aumenta la correspondiente al de la otra fase.

Figura 236. Relación entre los puntos de inflexión de las curvas sigmoidales de portlandita y calcita.

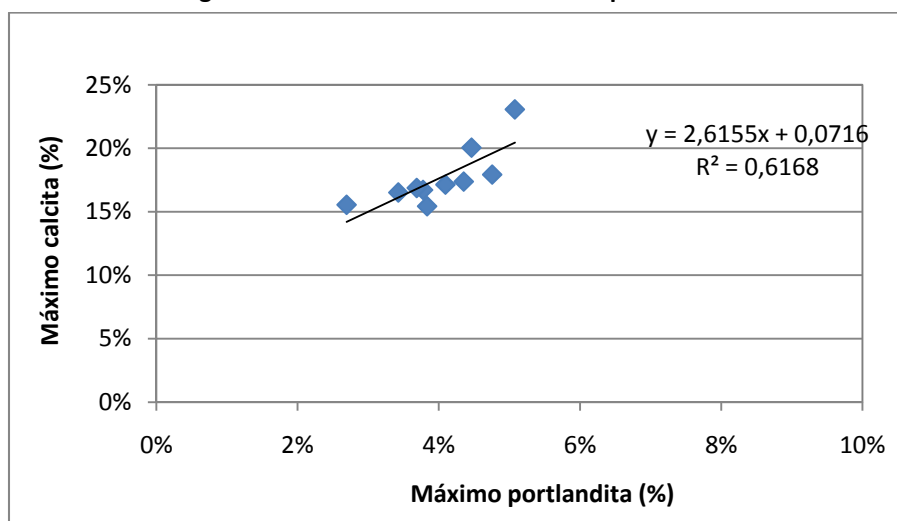


Con respecto a la profundidad del frente de cambio de pH y su relación con los puntos de inflexión, existe una tendencia según la cual a medida que aumentan las profundidades a las que aparecen los puntos de inflexión, aumenta también la profundidad del frente de cambio de pH, aunque existe dispersión en los datos. En la **Figura 237** se representa la relación entre los puntos de inflexión de ambas curvas, calcita y portlandita, y las profundidades del frente de cambio de pH. Según los ajustes lineales, el frente de cambio de pH aparece a profundidades ligeramente inferiores que los puntos de inflexión. La interpretación de lo señalado hay que buscarla en el hecho de que el pH baja por debajo de 9 en zonas donde ya se ha producido la disminución brusca de portlandita, es decir, más cerca de la superficie que lo indicado por el punto de inflexión.

Figura 237. Profundidad del frente de cambio de pH vs puntos de inflexión  $x_0$  curvas sigmoidales.



También entre las cantidades máximas de portlandita y de calcita existe una relación lineal, como puede verse en la **Figura 238**: las probetas que más portlandita forman en la hidratación son a su vez las que más calcita forman en la carbonatación.

**Figura 238. Máximo calcita vs Máximo portlandita.**

### 5.3.2.2. Influencia de variables del cemento en los coeficientes de la función sigmoideal y relación con la profundidad

#### Porcentaje de CaO en el cemento

En el ensayo con el cemento con menor porcentaje de CaO, aquél con adiciones de ceniza volante, es en el que menos cantidad de portlandita se forma inicialmente y en el que menos calcita se forma después de la carbonatación. Por otro lado, el ensayo con la mayor cantidad de CaO, el del cemento blanco, es el que más portlandita forma y el que mayor valor de  $\text{CaCO}_3$  máximo alcanza. Se trata también del único caso en que la profundidad del frente de cambio de pH es cero. En el resto de los ensayos, las probetas con cantidades de CaO entre 60 y 65% presentan cantidades iniciales de portlandita variables, entre 3,7 y 4,8%, y máximos de calcita entre 15 y 18%, ambos expresados por gramos de mortero calcinado a 950°C.

Aunque existe una cierta tendencia a aumentar la portlandita inicial y la calcita final a medida que aumenta el CaO, la relación no es lineal. El CaO no determina por sí solo la formación de portlandita y calcita, lo cual es razonable puesto que se trata de probetas muy diferentes desde el punto de vista de la composición y resistencia del cemento lo que hace que existan otras variables también condicionantes. La profundidad de avance del frente de pH, como se ha visto en la primera parte de la discusión, está relacionada con la cantidad de CaO de manera que al aumentar el porcentaje de CaO, disminuye la profundidad. En estas probetas, se observa una tendencia similar con excepción de algunas excepciones.

#### Resistencia del cemento

Las cantidades de portlandita formadas en las probetas fabricadas con los cementos más resistentes son mayores que las correspondientes a los cementos con menor resistencia. Las cantidades de  $\text{CaCO}_3$  formadas en la superficie son también superiores en las probetas de cementos más resistentes, aunque en este caso las diferencias son más pequeñas. A su vez, los puntos de inflexión de las curvas sigmoideales de ambas fases se encuentran a menores profundidades en las probetas de cementos más resistentes, lo que quiere decir que tanto la disminución de la portlandita como el aumento de la calcita se producen antes en estas probetas. En cuanto al efecto de la resistencia de los cementos, relacionada con la finura de los

misimos, en la profundidad del frente de cambio de pH, las probetas de cementos de 42,5R presentan mayor profundidad que las de 52,5R, siendo una excepción la fabricada con cemento II/A-S 42,5R, con un valor de profundidad del orden de las más resistentes.

Los cementos más resistentes dan lugar a morteros a su vez más resistentes, menos porosos, lo cual dificulta más la penetración del  $\text{CO}_2$  en su estructura; a su vez, la mayor cantidad de material carbonatable de los morteros fabricados con los cementos más resistentes hacen que se carbonate más portlandita y que se forme más calcita en la zona más exterior de las probetas.

#### **Influencia de la resistencia a sulfatos del cemento**

Tanto las cantidades iniciales de portlandita como las máximas de  $\text{CaCO}_3$  son mayores en las probetas no resistentes a sulfatos que en las resistentes. Sin embargo, tanto el cambio de pH indicado por la fenolftaleína como el punto de inflexión de las curvas de calcita y de portlandita de las probetas resistentes a sulfatos no siempre se encuentran a mayores profundidades que los correspondientes a las no resistentes a sulfatos. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que los cementos resistentes a sulfatos tienen menores porcentajes de CaO que los no resistentes, es decir, menor cantidad de material carbonatable. Los porcentajes de álcalis en unos cementos y otros pueden variar independientemente de la resistencia o no a sulfatos, por lo que es razonable que no exista relación entre la profundidad del frente de cambio de pH y la resistencia a sulfatos.

#### **Influencia de la presencia o no de adiciones y del tipo de adiciones**

Las probetas de cementos con adiciones de puzolana y ceniza volante forman menos portlandita inicialmente que las de cementos sin adiciones, mientras que aquéllas con escoria y caliza forman cantidades mayores. Asimismo, las cantidades de  $\text{CaCO}_3$  formadas en las probetas sin adiciones son mayores que en las de puzolana y ceniza, pero menores que en las de escoria y caliza, lo cual está relacionado directamente con las cantidades de CaO en los cementos. Las profundidades del frente de cambio de pH son mayores en las probetas con adiciones que en las sin adiciones.

### **5.3.3. AMBIENTE DE CARBONATACIÓN. HUMEDAD RELATIVA Y CONCENTRACIÓN DE $\text{CO}_2$**

Como ya se ha visto en los dos primeros apartados de la discusión, el ambiente de exposición y, más concretamente, la humedad relativa y la concentración de  $\text{CO}_2$ , influyen de manera diferente en el avance del frente de carbonatación y en la absorción de  $\text{CO}_2$ .

En primer lugar, analizando las carbonataciones a HR constantes de 53 y 65%, se observan los efectos producidos por las diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$  en la profundidad del frente y en el  $\text{CO}_2$  absorbido. En las probetas carbonatadas a 0,5 y a 100% de  $\text{CO}_2$  se midieron cantidades de carbonato cálcico similares, sin embargo, en la carbonatación lenta bajó el pH de una parte de las probetas por debajo de 8 mientras que en la rápida se mantuvo entre 8 y 9. Es decir, la absorción de  $\text{CO}_2$  se produce antes que la disminución de la concentración de  $\text{OH}^-$  (por reacción con los iones  $\text{H}^+$  para formar  $\text{H}_2\text{O}$ ), con la consecuente bajada del pH.

Considerando ahora las carbonataciones a 0,5% de  $\text{CO}_2$  a HR de 33 y 65%, se pueden evaluar los efectos de la humedad en el pH y en la absorción de  $\text{CO}_2$ . En la carbonatación a 33% de HR el pH se mantiene por encima de 9, mientras que en la de 65%, como ya se ha dicho, una zona

baja su pH por debajo de 8. En ambos procesos, sin embargo, las ganancias de CO<sub>2</sub> por carbonatación son similares, es decir, a HR bajas, aún permitiéndose la formación de carbonato cálcico, no disminuye la concentración de OH<sup>-</sup> para hacer bajar el pH por debajo de 9, lo cual puede ser atribuido a la mayor concentración de álcalis en la disolución de los poros de las probetas estabilizadas y carbonatadas a menor humedad.

Tanto si el proceso es rápido, 24 horas al 100% de CO<sub>2</sub>, como si la humedad se encuentra por debajo del 40%, la absorción de CO<sub>2</sub> se produce antes que la bajada del pH por debajo de 8-9.

En cuanto al efecto combinado de la HR y la concentración de CO<sub>2</sub>, como ya se ha visto en el análisis de los procesos de carbonatación natural, concentraciones de CO<sub>2</sub> variables entre 400 y 850 ppm con HR medias por debajo del 40%, es decir, ambientes interiores, dan lugar tanto a menores profundidades del frente de cambio de pH como a menores absorciones de CO<sub>2</sub>, que concentraciones constantes de CO<sub>2</sub> de 400 ppm y HR medias cercanas al 60%, en ambientes exteriores.

Además, como se ha comentado anteriormente, los cambios de humedad dentro de los hormigones, debidos al efecto de la lluvia, dan lugar a diferencias tanto en los avances del frente como en las combinaciones de CO<sub>2</sub>. Así, el taponamiento de los poros durante algunos períodos dificulta la entrada del CO<sub>2</sub>, lo cual da lugar a menores profundidades del frente. Sin embargo, durante los períodos de mojado y secado en el hormigón se dan condiciones de humedad que favorecen la absorción de CO<sub>2</sub> en la zona disponible. Es por ello que en el exterior no protegido de la lluvia la profundidad del frente de cambio de pH es mayor que en el protegido, pero no así las cantidades de carbonato cálcico formadas.

#### 5.3.4. RELACIÓN ENTRE CINÉTICAS DE PROFUNDIDAD Y DE ABSORCIÓN

Una vez conocidas las ecuaciones cinéticas que describen tanto el avance del frente de cambio de pH como la evolución de la absorción de CO<sub>2</sub>, así como las dependencias de los coeficientes con las variables dependientes del cemento, del hormigón y del ambiente, se trata ahora de relacionar ambas cinéticas. En este apartado se analizan las relaciones entre los coeficientes  $k$  de la ecuación  $x = k \cdot t^{0,5}$  correspondiente al avance del frente de cambio de pH y los coeficientes  $A$ ,  $y_0$  y  $\tau$  de la ecuación  $y = y_0 + A \cdot e^{-t/\tau}$  correspondiente a la evolución de la absorción de CO<sub>2</sub>.

En primer lugar se analiza la posible relación entre  $k$ , ‘velocidad’ de avance del frente de carbonatación, y  $A$ , máximo de absorción de CO<sub>2</sub>. En las **Figuras 239 y 240** se representan los datos correspondientes a las probetas de a/c 0,6 y 0,45, respectivamente, y los correspondientes ajustes lineales para cada ambiente de exposición. Como puede observarse, los datos se ajustan, razonablemente, a relaciones lineales, indicando que mayores ‘velocidades’ de avance del frente implican menores absorciones de CO<sub>2</sub>. Solo en los datos de las probetas de a/c 0,45 del exterior no protegido, donde valores de  $A$  entre 17 y 26% dan valores de  $k$  entre 0 y 2.5 mm/año<sup>0,5</sup>, no se aprecia esta relación. Lo indicado significa que, según estas relaciones, la reacción de carbonatación frena el avance del frente de cambio de pH.

Comparando las dos relaciones a/c se observa en primer lugar una mayor pendiente de las rectas correspondientes a la relación a/c 0,6, siendo el rango de variación de  $k$  en estas probetas mayor que en las de a/c 0,45 y los valores alcanzados por  $A$  ligeramente inferiores.



Es decir, disminuir la relación a/c supone dificultar el paso del  $\text{CO}_2$ , pero favorecer la reacción del mismo con las fases hidratadas del cemento.

A partir de estas relaciones, conociendo alguna de las variables que permiten determinar la ‘velocidad’ de avance del frente de cambio de pH, es posible estimar cuál será el valor máximo de  $\text{CO}_2$  que se podrá absorber en un elemento de hormigón a lo largo del tiempo. En función del espesor considerado, el máximo de absorción de  $\text{CO}_2$  se alcanzará en más o menos tiempo.

Figura 239.  $k$  vs A probetas a/c 0,6.

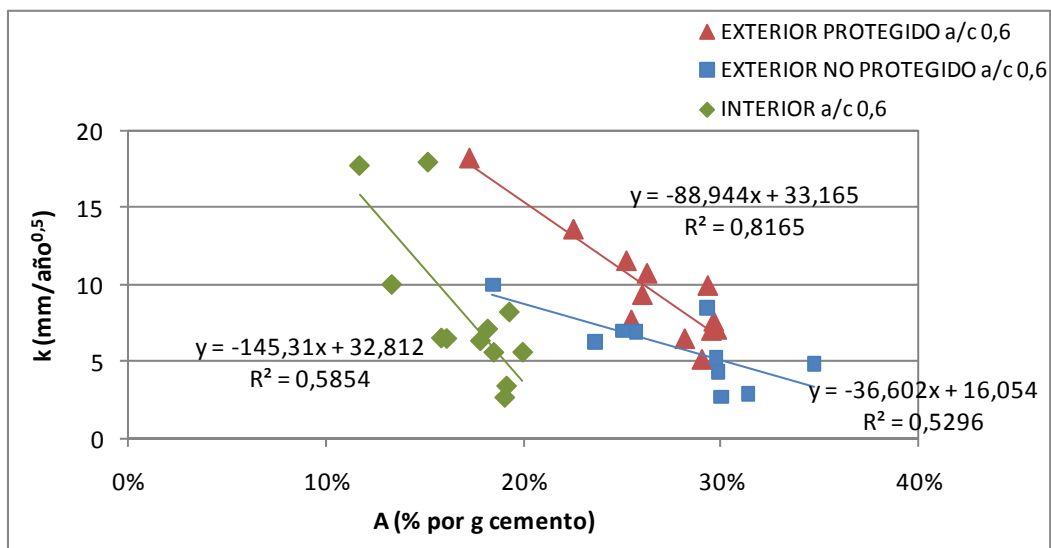
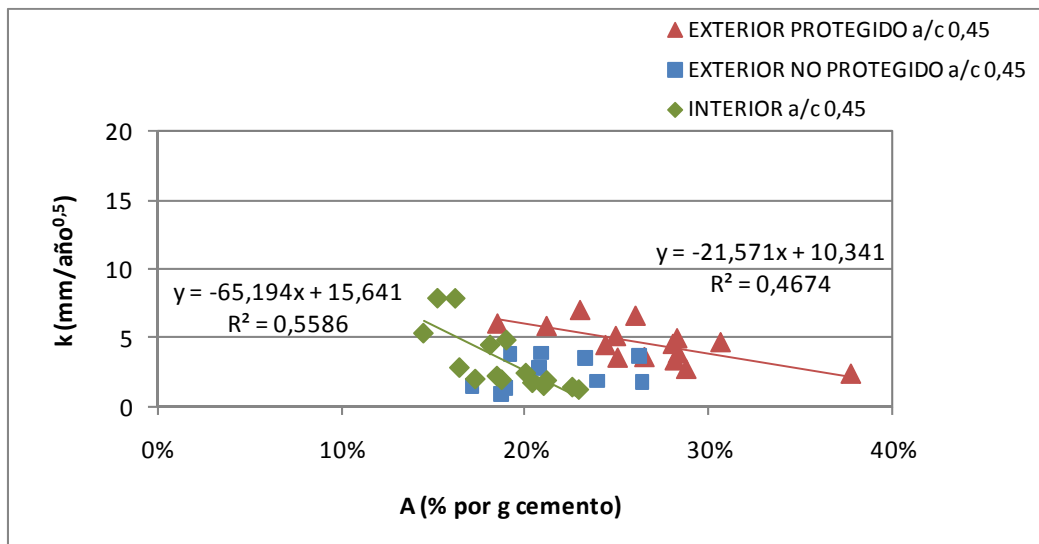


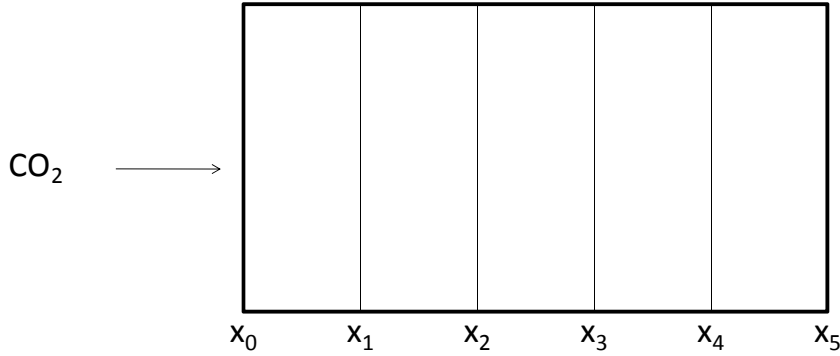
Figura 240.  $k$  vs A probetas a/c 0,45.



Por otro lado, entre las ‘velocidades’ de avance del frente de cambio de pH,  $k$ , y las ‘velocidades’ de absorción de  $\text{CO}_2$ ,  $1/\tau$ , no se ha encontrado una relación que permita establecer correspondencias entre ambas ‘velocidades’. Esto indica que, mayores ‘velocidades’ de avance del frente de cambio de pH se corresponden con menores máximos de absorción de  $\text{CO}_2$  (Figuras 239-240), pero no necesariamente con menores ‘velocidades’ de absorción.

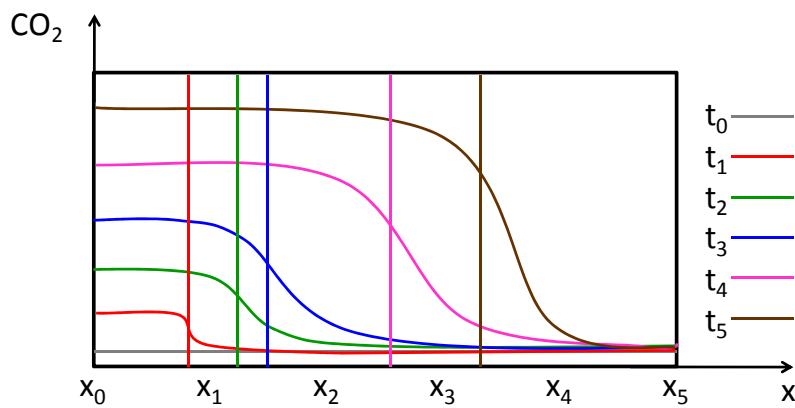
Para recopilar lo expuesto hasta ahora de forma gráfica, se representan en las figuras siguientes la evolución temporal y espacial de la concentración de  $\text{CO}_2$  y de la profundidad del frente de cambio de pH en un elemento de hormigón de un determinado espesor. Para ello, se divide el espesor en cinco franjas  $x_1, x_2, x_3, x_4$  y  $x_5$ , y se consideran cinco periodos de tiempo  $t_1, t_2, t_3, t_4$  y  $t_5$ . En la **Figura 241** se representa la sección del elemento expuesto al  $\text{CO}_2$  y la división de franjas.

**Figura 241. Elemento de hormigón expuesto al  $\text{CO}_2$  dividido en franjas.**



La distribución del  $\text{CO}_2$  espacial a lo largo de los cinco períodos de tiempo se representa en la **Figura 242**. La concentración de  $\text{CO}_2$  inicial, en  $t_0$ , corresponde a la adición caliza del cemento. A partir de ahí, en los siguientes cinco tiempos considerados el perfil de  $\text{CO}_2$  va evolucionando. Además de la distribución espacial de  $\text{CO}_2$ , se representa, mediante una línea vertical, la profundidad del frente de cambio de pH en cada uno de los tiempos, ligeramente por delante del punto de inflexión de las curvas sigmoidales. En cada tiempo el perfil de  $\text{CO}_2$  y la profundidad del frente de cambio de pH se representan mediante un color diferente.

**Figura 242. Evolución del  $\text{CO}_2$  vs  $x$ .**



En la **Figura 243** se representa la evolución temporal de las cantidades de  $\text{CO}_2$  en cada una de las franjas consideradas; en la **Figura 244** se representa la evolución del  $\text{CO}_2$  en el espesor total del elemento. Por último, en la **Figura 245** se representa la evolución temporal de la profundidad del frente de cambio de pH.

El área bajo cada una de las curvas de la **Figura 242**, es decir, la integral de las funciones sigmoidales, es igual al valor de  $\text{CO}_2$  de la **Figura 244** en cada uno de los intervalos de tiempo.

Figura 243. Evolución de  $\text{CO}_2$  vs tiempo en cada franja.

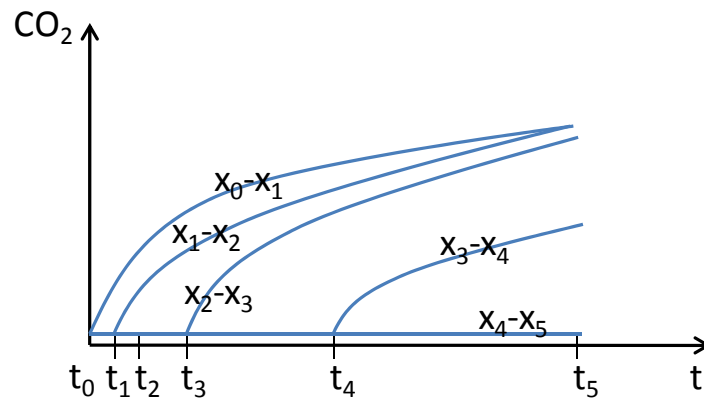


Figura 244. Evolución del  $\text{CO}_2$  vs tiempo en el espesor total.

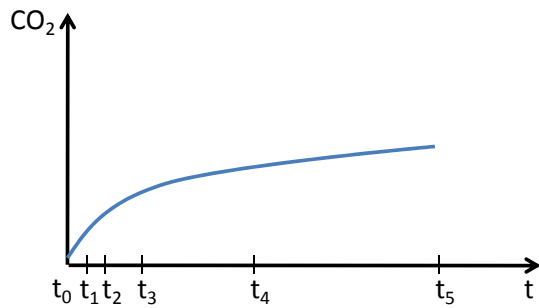
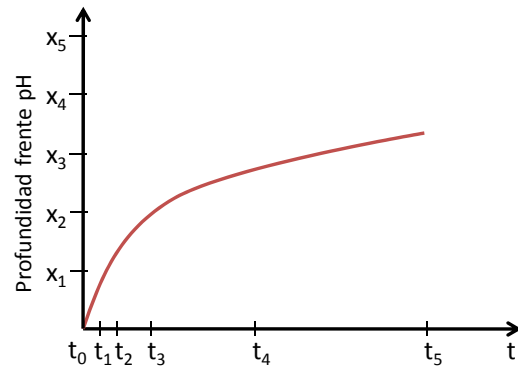


Figura 245. Evolución temporal del frente de cambio de pH.



## 6. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se han extraído de esta Tesis son las siguientes.

1. La ‘velocidad’ de avance del frente de cambio de pH en el hormigón,  $k$ , correspondiente a la ecuación  $x = k \cdot t^{0,5}$ , se puede determinar a partir de la resistencia mecánica a compresión del hormigón, de la cantidad de CaO del cemento, del tipo y porcentaje de adiciones en el mismo, de la relación a/c, y del ambiente de exposición.

La dependencia de  $k$  con la resistencia a compresión ( $R$ ) y con la cantidad de CaO del cemento es del tipo  $k = a \cdot V^b$ , donde  $V = R, \%CaO, (R \cdot \%CaO)$  y las constantes  $a$  y  $b$  dependen del ambiente de exposición.

Las  $k$  de hormigones de tipo edificación están relacionadas linealmente con las correspondientes a los de obra civil. Asimismo, entre las  $k$  de hormigones expuestos en ambiente exterior protegido y no protegido de la lluvia existe una relación lineal.

2. La evolución temporal de la absorción de CO<sub>2</sub> en pastas de cemento sigue una función exponencial  $y = y_0 + A \cdot e^{-x/\tau}$ , tanto para carbonatación natural como acelerada, en humedad relativa constante o variable.

La cantidad máxima de CO<sub>2</sub> que se puede combinar está relacionada con el CaO del cemento según  $y_0 = a \cdot \frac{44}{56} \cdot \%CaO - b$ , variando  $a$  y  $b$  para cada tipo de ambiente. Los máximos de absorción que se alcanzan mediante carbonatación al 100% de CO<sub>2</sub> en atmósferas de 50-75% de HR son del orden de los que se obtienen en carbonatación natural, entre 20 y 30% de CO<sub>2</sub> por gramo de cemento.

La ‘velocidad’ de absorción de CO<sub>2</sub> depende de la humedad relativa y de la concentración de CO<sub>2</sub> del ambiente de exposición. En carbonatación natural los valores de  $\tau$  son entre 300 y 3500 veces inferiores a los de la carbonatación acelerada al 100% de CO<sub>2</sub>. Esta diferencia aumenta con la HR desde 50 hasta 75%. Un año de carbonatación natural en el exterior equivale a unas 10 horas al 100% de CO<sub>2</sub> y 65% de HR; un año en el interior supone la misma absorción de CO<sub>2</sub> que 14 horas al 100% de CO<sub>2</sub> y 65% de HR.

3. Los aumentos de peso por carbonatación, correspondientes al CO<sub>2</sub> incorporado menos el agua perdida, son proporcionales a las ganancias de CO<sub>2</sub>, variando la proporción [agua perdida: CO<sub>2</sub> ganado] entre 0,4 y 0,55 en función de la relación a/c y de la concentración de CO<sub>2</sub> exterior. La evolución de la ganancia de peso sigue también una función exponencial  $y = y_0 + A \cdot e^{-\frac{x}{\tau}}$ .

La relaciones molar entre el CO<sub>2</sub> absorbido y la portlandita inicial, superior a uno, evidencia la carbonatación de otras fases, como son el C-S-H y los aluminatos.

4. En procesos de carbonatación al 100% de CO<sub>2</sub> durante 24 horas se producen ganancias significativas de CO<sub>2</sub> solo si la HR es superior al 40%. Sin embargo, en procesos al 0,5% de CO<sub>2</sub> durante un año se producen ganancias significativas de CO<sub>2</sub> a HR a partir del 23%. En este caso de carbonatación lenta, la dependencia del incremento de CO<sub>2</sub> con la HR es de forma parabólica, alcanzando su valor máximo alrededor del 50% de HR.

5. La carbonatación con CO<sub>2</sub> supercrítico da lugar a mayores absorciones de CO<sub>2</sub> que la carbonatación con CO<sub>2</sub> gas. La dependencia de la absorción con la humedad es diferente para ambos tipos de carbonatación; cuanto menor sea la humedad interna de las probetas más se favorecerá la reacción con el CO<sub>2</sub> supercrítico. La inmiscibilidad del CO<sub>2</sub> supercrítico y del agua hace que ésta actúe como barrera dificultando la entrada del CO<sub>2</sub> en los poros.

6. En ambientes de HR variable la profundidad del frente de cambio de pH es mayor en hormigones protegidos de la lluvia que en los no protegidos, mientras que la combinación de CO<sub>2</sub> es, en muchos casos, mayor en los no protegidos. Aunque durante algunos períodos, debido al taponamiento de los poros por la lluvia, no se permite la difusión del CO<sub>2</sub> en el hormigón expuesto a la lluvia, tanto durante el mojado como durante el secado se alcanzan condiciones de humedad que favorecen la reacción de CO<sub>2</sub> en las zonas accesibles. En el interior, a pesar de alcanzarse concentraciones de CO<sub>2</sub> hasta 850 ppm, la humedad media inferior al 40% hace que la absorción de CO<sub>2</sub> sea inferior a la del exterior, donde no se superan las 400 ppm.

7. Mayores relaciones a/c dan lugar a mayores profundidades del frente de cambio de pH. Al aumentar la relación a/c, aumenta la porosidad, lo cual a su vez facilita la difusión del CO<sub>2</sub>. La cantidad de CO<sub>2</sub> absorbido en la zona de pH inferior a 9 no siempre es mayor en los hormigones de menor relación a/c. Sin embargo, considerando espesores iguales, las cantidades de CO<sub>2</sub> absorbidas sí son mayores en hormigones de menor a/c. Cuanto menor sea la relación a/c, dentro de los límites aceptables de hidratación, mayor será la cantidad de material carbonatable, lo cual dificultará el paso del CO<sub>2</sub> hacia el interior del hormigón y favorecerá la reacción en la parte más externa.

8. La distribución espacial del CO<sub>2</sub> y de la portlandita en un elemento de hormigón sigue una función  $y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x - x_0}{dx}}}$ . Los puntos de inflexión de las curvas,  $x_0$ , aparecen a profundidades superiores que el frente de cambio de pH, es decir, la bajada de pH por debajo de 9 tiene lugar en zonas donde ya se ha producido la disminución brusca de portlandita y el aumento de calcita. Los máximos de calcita y de portlandita se relacionan linealmente, indicando que cuanto mayor sea la cantidad de portlandita formada en la hidratación, mayor cantidad de calcita se formará en la carbonatación.

9. Cantidades similares de CO<sub>2</sub> absorbido durante un proceso de carbonatación pueden corresponder a diferentes valores de pH, en función de la HR, el tiempo y la concentración ambiental de CO<sub>2</sub>. Al 0,5% de CO<sub>2</sub> y HR intermedia durante 1 año el pH disminuye por debajo de 8, mientras que al 100% de CO<sub>2</sub> y HR similares durante 24 horas se mantiene entre 8 y 9,5; en ambos casos se absorbe un 20% de CO<sub>2</sub>. Lo mismo ocurre en carbonataciones al 0,5% de CO<sub>2</sub> y humedades del 65 y 33%.

10. Entre las 'velocidades' de avance del frente de cambio de pH,  $k$ , y las de absorción de CO<sub>2</sub>,  $1/\tau$ , no existe relación aparente. Sin embargo, entre  $k$  y la cantidad máxima de CO<sub>2</sub> que se puede absorber existe una relación lineal de pendiente negativa, según la cual cuanto mayor sea el potencial de absorción de CO<sub>2</sub> del hormigón más lento avanzará el frente de cambio de pH.

## 7. TRABAJOS FUTUROS

Partiendo de los resultados obtenidos en esta Tesis será necesario abordar en el futuro, por un lado, la validación de los modelos propuestos y el tratamiento estadístico de los datos; por otro, deberá ampliarse el estudio tanto de la carbonatación de las fases minoritarias del cemento hidratado como de la corrosión por carbonatación.

1. Validación de los modelos propuestos, tanto del avance del frente de cambio de pH como de la combinación de  $\text{CO}_2$  con el tiempo, utilizando diferentes tipos de hormigones expuestos en varias condiciones ambientales. Esta validación permitirá confirmar cuáles son las variables que mejor describen el comportamiento del hormigón frente a la carbonatación.

a. En cuanto a las ecuaciones propuestas para calcular el avance del frente de cambio de pH, se compararán los resultados experimentales obtenidos en hormigones distintos de los usados en esta Tesis con los calculados a partir de las características del hormigón, resistencia a compresión, porcentaje de CaO, cantidad y naturaleza de las adiciones, y del ambiente de exposición.

b. Para la validación de la ecuación propuesta para describir la evolución temporal de la combinación de  $\text{CO}_2$  en hormigones se calcularán tanto los valores máximos de absorción como las constantes de velocidad en diferentes tipos de hormigón. A partir de ambos se determinarán las cantidades de  $\text{CO}_2$  absorbido en diferentes tiempos y se compararán con valores experimentales obtenidos en los hormigones considerados. La validación permitirá perfilar los valores de las velocidades de absorción así como su relación con el espesor y las equivalencias entre hormigón y pasta de cemento.

c. Por último, se validarán las relaciones encontradas entre carbonatación natural y acelerada obtenidas.

2. Tratamiento estadístico de los resultados y de las relaciones obtenidas entre las diferentes variables y parámetros. Esta parte complementará la validación de los modelos propuestos aportando un análisis más exhaustivo desde el punto de vista matemático de las ecuaciones que describen el comportamiento del hormigón frente a la carbonatación.

3. Estudio del proceso de carbonatación de algunas fases minoritarias del cemento hidratado no analizadas en profundidad en esta Tesis, como son los aluminatos hidratados. El análisis de la evolución con el tiempo de estas fases minoritarias completará el conocimiento del comportamiento del hormigón frente a la carbonatación desde el punto de vista de las fases involucradas en el proceso. Esto se relacionará con el proceso de polimerización de los silicatos durante la carbonatación del C-S-H y con la evolución de los álcalis.

4. Evaluación de la corrosión por carbonatación mediante técnicas electroquímicas. Se deberá profundizar en los aspectos más importantes del proceso tales como la relación entre la despasivación, el cambio de pH y la influencia de los álcalis.

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Taylor, H.F.W., *Cement chemistry. Second edition*. 1997, London: Thomas Telford.
2. UNE-EN 197-1:2000. *Cemento. Parte 1: composición, especificaciones y criterios de conformidad de los Cementos comunes*.
3. Nonat, A., *The structure and stoichiometry of C-S-H*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1521-1528.
4. *Instrucción para la recepción de cementos RC-08. Real Decreto 956/2008*.
5. Ingram, K.D. and K.E. Daugherty, *A review of limestone additions to Portland cement and concrete*. Cement and Concrete Composites, 1991. **13**(3): p. 165-170.
6. Tsvilis, S., et al., *An analysis of the properties of Portland limestone cements and concrete*. Cement and Concrete Composites, 2002. **24**(3-4): p. 371-378.
7. Matschei, T., B. Lothenbach, and F.P. Glasser, *The role of calcium carbonate in cement hydration*. Cement and Concrete Research, 2007. **37**(4): p. 551-558.
8. EHE. *Instrucción Española de Hormigón Estructural 2008. Real Decreto 1247/2008*.
9. Grounds, T., H. G Midgley, and D. V Novell, *Carbonation of ettringite by atmospheric carbon dioxide*. Thermochimica Acta, 1988. **135**(C): p. 347-352.
10. Nishikawa, T., et al., *Decomposition of synthesized ettringite by carbonation*. Cement and Concrete Research, 1992. **22**(1): p. 6-14.
11. Xiantuo, C., Z. Ruizhen, and C. Xiaorong, *Kinetic study of ettringite carbonation reaction*. Cement and Concrete Research, 1994. **24**(7): p. 1383-1389.
12. Zhou, Q. and F.P. Glasser, *Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite*. Advances in Cement Research, 2000. **12**(3): p. 131-136.
13. Kuzel, H.J. and H. Pöllmann, *Hydration of C3A in the presence of Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub>*. Cement and Concrete Research, 1991. **21**(5): p. 885-895.
14. Damidot, D., et al., *Thermodynamic investigation of the CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CaCO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O closed system at 25°C and the influence of Na<sub>2</sub>O*. Cement and Concrete Research, 1994. **24**(3): p. 563-572.
15. Kuzel, H.J., *Initial hydration reactions and mechanisms of delayed ettringite formation in Portland cements*. Cement and Concrete Composites, 1996. **18**(3): p. 195-203.
16. Collett, G., et al., *The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1599-1612.
17. Matschei, T., B. Lothenbach, and F.P. Glasser, *The AFm phase in Portland cement*. Cement and Concrete Research, 2007. **37**(2): p. 118-130.
18. Glasser, F.P. and T. Matschei, *Interactions between Portland cement and carbon dioxide*, in *12th International Congress on the Chemistry of Cement - ICCC*. 2007: Montreal, Canada.
19. Venuat, M., *Relation entre la carbonatation du beton et les phenomenes de corrosion des armatures du beton*, in *Rencontres CEFRACOR 77*. 1977: Paris, France.
20. Pihlajavaara, S.E., *Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste*. Materials and Structures, 1968. **1**(6): p. 521-527.

21. Dewaele, P.J., E.J. Reardon, and R. Dayal, *Permeability and porosity changes associated with cement grout carbonation*. Cement and Concrete Research, 1991. **21**(4): p. 441-454.
22. Papadakis, V.G., C.G. Vayenas, and M.N. Fardis, *Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete*. ACI Materials Journal, 1991. **88**(2): p. 186-196.
23. Houst, Y.F. and F.H. Wittmann, *Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> through hydrated cement paste*. Cement and Concrete Research, 1994. **24**(6): p. 1165-1176.
24. Claisse, P.A., H. El-Sayad, and I.G. Shaaban, *Permeability and pore volume of carbonated concrete*. ACI Materials Journal, 1999. **96**(3): p. 378-381.
25. Johannesson, B. and P. Utgenannt, *Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**(6): p. 925-931.
26. Gonen, T. and S. Yazicioglu, *The influence of compaction pores on sorptivity and carbonation of concrete*. Construction and Building Materials, 2007. **21**(5): p. 1040-1045.
27. Fattuhi, N.I., *Concrete carbonation as influenced by curing regime*. Cement and Concrete Research, 1988. **18**(3): p. 426-430.
28. Dhir, R.K., P.C. Hewlett, and Y.N. Chan, *Near-surface characteristics of concrete. Prediction of carbonation resistance*. Magazine of Concrete Research, 1989. **41**(148): p. 137-143.
29. Ngala, V.T. and C.L. Page, *Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes*. Cement and Concrete Research, 1997. **27**(7): p. 995-1007.
30. Ho, D.W.S. and R.K. Lewis, *Carbonation of concrete and its prediction*. Cement and Concrete Research, 1987. **17**(3): p. 489-504.
31. Kobayashi, K. and Y. Uno, *Influence of alkali on carbonation of concrete, part I. Preliminary tests with mortar specimens*. Cement and Concrete Research, 1989. **19**(5): p. 821-826.
32. Malami, C., et al., *Carbonation and porosity of mortar specimens with pozzolanic and hydraulic cement admixtures*. Cement and Concrete Research, 1994. **24**(8): p. 1444-1454.
33. Pihlajavaara, S.E. and E. Pihlman, *Effect of carbonation on microstructural properties of cement stone*. Cement and Concrete Research, 1974. **4**(2): p. 149-154.
34. Houst, Y.F., *The role of moisture in the carbonation of cementitious materials*. Restoration of Buildings and Monuments, 1996. **2**(1): p. 49-66.
35. Bary, B. and A. Sellier, *Coupled moisture--carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(10): p. 1859-1872.
36. Anstice, D.J., C.L. Page, and M.M. Page, *The pore solution phase of carbonated cement pastes*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(2): p. 377-383.
37. Verbeck, G.J., *Carbonation of hydrated Portland cement*. ASTM Special Technical Publication, 1958. **205**: p. 17-36.
38. UNE 112-011:1994. *Corrosión en armaduras. Determinación de la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en servicio*.



39. UNE-EN 14630:2007. *Productos y sistemas para la protección y reparación de estructuras de hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la profundidad de carbonatación en un hormigón endurecido por el método de la fenoltaleína.*
40. Taylor, H.F.W. *Studies on the chemistry and microstructure of cement pastes.* 1984. London, UK: British Ceramic Society.
41. Parrott, L.J. and D.C. Kiloh, *Carbonation in a 36 year old, in-situ concrete.* Cement and Concrete Research, 1989. **19**(4): p. 649-656.
42. Rahman, A.A. and F.P. Glasser, *Comparative studies of the carbonation of hydrated cements.* Advances in Cement Research, 1989. **2**(6): p. 49-54.
43. Papadakis, V.G., C.G. Vayenas, and M.N. Fardis, *Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem.* Chemical Engineering Science, 1991. **46**(5-6): p. 1333-1338.
44. Parrott, L.J., *Carbonation, moisture and empty pores.* Advances in Cement Research, 1991. **4**(15): p. 111-118.
45. Gaztañaga, M.T., *Influencia de la carbonatación en la microestructura de diferentes pastas de cemento hidratadas.* PhD. 1996: Madrid, Spain.
46. Thiery, M., et al., *Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics.* Cement and Concrete Research, 2007. **37**(7): p. 1047-1058.
47. Villain, G., M. Thiery, and G. Platret, *Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry.* Cement and Concrete Research, 2007. **37**(8): p. 1182-1192.
48. Leber, I. and F.A. Blakey, *Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete.* Journal of the American Concrete Institute, 1956.
49. Kobayashi, K., K. Suzuki, and Y. Uno, *Carbonation of concrete structures and decomposition of CSH.* Cement and Concrete Research, 1994. **24**(1): p. 55-61.
50. Houst, Y.F. and F.H. Wittmann, *Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation.* Cement and Concrete Research, 2002. **32**(12): p. 1923-1930.
51. Chang, C.F. and J.W. Chen, *The experimental investigation of concrete carbonation depth.* Cement and Concrete Research, 2006. **36**(9): p. 1760-1767.
52. Haselbach, L.M. and S. Ma, *Potential for carbon adsorption on concrete: Surface XPS analyses.* Environmental Science and Technology, 2008. **42**(14): p. 5329-5334.
53. Black, L., K. Garbev, and I. Gee, *Surface carbonation of synthetic C-S-H samples: A comparison between fresh and aged C-S-H using X-ray photoelectron spectroscopy.* Cement and Concrete Research, 2008. **38**(6): p. 745-750.
54. Castellote, M., et al., *Accelerated carbonation of cement pastes in situ monitored by neutron diffraction.* Cement and Concrete Research, 2008. **38**(12): p. 1365-1373.
55. Galan, I., et al., *Neutron diffraction for studying the influence of the relative humidity on the carbonation process of cement pastes,* in *5th Meeting of the spanish neutron scattering association (SETN).* 2010, J. Phys.: Conf. Ser. (accepted): Gijon, Spain.
56. Smolczyk, H. *Physical and chemical phenomena of carbonation.* in *Carbonation of Concrete. RILEM International Symposium.* Cement and Concrete Association. 1976.

57. Häkkinen, T., *The influence of slag content on the microstructure, permeability and mechanical properties of concrete: Part 2 technical properties and theoretical examinations*. Cement and Concrete Research, 1993. **23**(3): p. 518-530.
58. Loo, Y.H., et al., *Carbonation prediction model for accelerated carbonation testing of concrete*. Magazine of Concrete Research, 1994. **46**(168): p. 191-200.
59. Bob, C., *Probabilistic assesment of reinforcement corrosion in existing structures*. Concrete repair, rehabilitation and protection. 1996, London: E & FN Spon.
60. Tuutti, K., *Corrosion of steel in concrete, PhD*, in CBI Swedish Cement and Concrete Research Institute. 1982: Stockholm, Sweden.
61. Bakker, R., *Prediction of service life of reinforcement in concrete under different climatic conditions at given cover*, in *Corrosion and Protection of Steel in Concrete International Conference*. 1994: Sheffield, UK.
62. Papadakis, V.G., C.G. Vayenas, and M.N. Fardis, *Reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation*. AIChE Journal, 1989. **35**(10): p. 1639-1650.
63. Papadakis, V.G., C.G. Vayenas, and M.N. Fardis, *Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation*. ACI Materials Journal, 1991. **88**(4): p. 363-373.
64. Papadakis, V.G., M.N. Fardis, and C.G. Vayenas, *Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation*. Materials and Structures, 1992. **25**(5): p. 293-304.
65. Castellote, M. and C. Andrade, *Modelling the carbonation of cementitious matrixes by means of the unreacted-core model, UR-CORE*. Cement and Concrete Research, 2008. **38**(12): p. 1374-1384.
66. Alekseev, S.N. and N.K. Rozental, *The rate of concrete carbonation*, in *Carbonation of Concrete. RILEM International Symposium, Cement and Concrete Association*. 1976.
67. Parrott, L., *Design for avoiding damage due to carbonation-induced corrosion*, in *CANMET/ACI Conference on Durability of Concrete*. 1994: Nice, France.
68. Steffens, A., D. Dinkler, and H. Ahrens, *Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures*. Cement and Concrete Research, 2002. **32**(6): p. 935-941.
69. Mashiko, N., et al., *Simulation analysis for the progress of carbonation reaction based on chemical reaction in concrete*, in *Concrete structures in the 21st century, 1st FIB congress*. 2002: Osaka, Japan.
70. Tetsuya, I., K. Maekawa, and M. Soltani, *Theoretically identified strong coupling of carbonation rate and thermodynamic moisture states in micropores of concrete*. Journal of Advanced Concrete Technology, 2004. **2**(2): p. 213-222.
71. Saetta, A.V. and R.V. Vitaliani, *Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures: Part I: Theoretical formulation*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(4): p. 571-579.
72. Bary, B. and A. Sellier, *Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(10): p. 1859-1872.
73. Isgor, O.B. and A.G. Razaqpur, *Finite element modeling of coupled heat transfer, moisture transport and carbonation processes in concrete structures*. Cement and Concrete Composites, 2004. **26**(1): p. 57-73.

74. Peter, M.A., et al., *Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study*. Cement and Concrete Research, 2008. **38**(12): p. 1385-1393.
75. Park, D.C., *Carbonation of concrete in relation to CO<sub>2</sub> permeability and degradation of coatings*. Construction and Building Materials, 2008. **22**(11): p. 2260-2268.
76. Wang, X.-Y. and H.-S. Lee, *A model for predicting the carbonation depth of concrete containing low-calcium fly ash*. Construction and Building Materials, 2009. **23**(2): p. 725-733.
77. Hyvert, N., et al., *Dependency of C-S-H carbonation rate on CO<sub>2</sub> pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**(11): p. 1582-1589.
78. Kwon, S.J. and H.W. Song, *Analysis of carbonation behavior in concrete using neural network algorithm and carbonation modeling*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**(1): p. 119-127.
79. Vazquez, T., F. Triviño, and A. Ruiz de Gauna, *Estudio de las transformaciones del cemento aluminoso hidratado. Influencia del anhídrido carbónico, temperatura, humedad y adición de caliza en polvo*. 1976, Monografía del IETcc.
80. Pérez, M. and F. Triviño, *Study of the strength developed by stable carbonated phases in high alumina cement*. Cement and Concrete Research, 1984. **14**(2): p. 161-169.
81. Pérez, M., T. Vázquez, and F. Triviño, *Study of stabilized phases in high alumina cement mortars part II effect of CaCO<sub>3</sub> added to high alumina cement mortar subjected to elevated temperature curing and carbonation*. Cement and Concrete Research, 1984. **14**(1): p. 1-10.
82. Pihlajavaara, S.E., *A review of some of the main results of a research on the ageing phenomena of concrete: Effect of moisture conditions on strength, shrinkage and creep of mature concrete*. Cement and Concrete Research, 1974. **4**(5): p. 761-771.
83. Young, J.F., R.L. Berger, and J. Breese, *Accelerated curing of compacted calcium silicate mortars on exposure to CO<sub>2</sub>*. Journal of the American Ceramic Society, 1974. **57**(9): p. 394-397.
84. Gaspar-Tebar, D., T. Vazquez-Moreno, and M. Muñoz-Plaza, *Action du CO<sub>2</sub> sur le ciment Portland hydraté dans des conditions normales*. Rilem International Symposium on Carbonation of Concrete, 1976: p. 521-523.
85. Al-Kadhim, T.K.H., et al., *An accelerated carbonation procedure for studies on concrete*. Advances in Cement Research, 1996. **8**(30): p. 47-59.
86. Chi, J.M., R. Huang, and C.C. Yang, *Effects of carbonation on mechanical properties and durability of concrete using accelerated testing method*. Journal of Marine Science and Technology, 2002. **10**(1): p. 14-20.
87. Chang, J.J., et al., *Mechanical properties of carbonated concrete*. Journal of the Chinese Institute of Engineers, 2003. **26**(4): p. 513-522.
88. Jerga, J., *Physico-mechanical properties of carbonated concrete*. Construction and Building Materials, 2004. **18**(9): p. 645-652.
89. Alonso, C., *Estudio de la corrosión de armaduras en hormigón carbonatado*, PhD. 1986: Madrid, Spain.

90. Alonso, C. and C. Andrade, *Corrosion behavior of steel during accelerated carbonation of solutions which simulate the pore concrete solution*. *Materiales de Construcción*, 1987. **37**(206): p. 5-16.
91. Moreno, M., et al., *Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions effect of carbonation and chloride content*. *Corrosion Science*, 2004. **46**(11): p. 2681-2699.
92. Huet, B., et al., *Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution*. *Electrochimica Acta*, 2005. **51**(1): p. 172-180.
93. Verbeck, G.J., *Mechanisms of corrosion of steel in concrete*. *Corrosion of Metals in Concrete*, ACI, 1975: p. 21-38.
94. Gonzalez, J.A., S. Algaba, and C. Andrade, *Corrosion of reinforcing bars in carbonated concrete*. *British Corrosion Journal*, 1980. **15**(3): p. 135-139.
95. González, J.A. and C. Andrade, *Relaciones cuantitativas entre la carbonatación y la corrosión de armaduras*. *Corrosión y Protección*, 1980. **11**: p. 15-24.
96. Gonzalez, J.A., C. Alonso, and C. Andrade, *Corrosion Rate of Reinforcements during Accelerated Carbonation of Mortar Made with Different Types of Cement*. *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, 1983: p. 159-174.
97. Alonso, C. and C. Andrade, *Efecto que el tipo de cemento y la dosificación del mortero ejercen en la velocidad de corrosión de armaduras embebidas en mortero carbonatado*. *Materiales de Construcción*, 1987. **37**(205): p. 5-15.
98. Alonso, C., C. Andrade, and J.A. González, *Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types*. *Cement and Concrete Research*, 1988. **18**(5): p. 687-698.
99. Parrott, L.J., *Damage caused by carbonation of reinforced concrete*. *Materials and Structures*, 1990. **23**(3): p. 230-234.
100. Parrott, L.J., *Study of carbonation-induced corrosion*. *Magazine of Concrete Research*, 1994. **46**(166): p. 23-28.
101. Raupach, M. and P. Schiessl, *Monitoring system for the penetration of chlorides, carbonation and the corrosion risk for the reinforcement*. *Construction and Building Materials*, 1997. **11**(4): p. 207-214.
102. Duffó, G.S., et al., *A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years*. *Corrosion Science*, 2004. **46**(9): p. 2143-2157.
103. Steinour, H.H., *Some effects of carbon dioxide on mortars and concretes*. *Journal of the American Concrete Institute*, 1959. **30**: p. 905-907.
104. Hunt, C.M. and L.A. Tomes, *Reaction of hardened portland cement paste with carbon dioxide*. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1962. **66 A**(6): p. 473-481.
105. Sanjuán, M.A., C. Andrade, and M. Cheyrezy, *Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions*. *Advances in Cement Research*, 2003. **15**(4): p. 171-180.
106. Castellote, M., et al., *Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO<sub>2</sub> concentrations*. *Materials and Structures*, 2009. **42**(4): p. 515-525.

107. UNE-EN 13295:2005. *Productos y sistemas para la protección y reparación de estructuras de hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistencia a la carbonatación.*
108. Short, N.R., P. Purnell, and C.L. Page, *Preliminary investigations into the supercritical carbonation of cement pastes.* Journal of Materials Science, 2001. **36**(1): p. 35-41.
109. García-González, C.A., et al., *Modification of composition and microstructure of Portland cement pastes as a result of natural and supercritical carbonation procedures.* Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(14): p. 4985-4992.
110. García-González, C.A., et al., *New insights on the use of supercritical carbon dioxide for the accelerated carbonation of cement pastes.* Journal of Supercritical Fluids, 2008. **43**(3): p. 500-509.
111. Hidalgo, A., et al., *Microstructural changes induced in Portland cement-based materials due to natural and supercritical carbonation.* Journal of Materials Science, 2008. **43**(9): p. 3101-3111.
112. García-González, C.A., et al., *Porosity and water permeability study of supercritically carbonated cement pastes involving mineral additions.* Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007. **46**(8): p. 2488-2496.
113. Rimmelé, G., et al., *Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO<sub>2</sub>-rich fluids.* Cement and Concrete Research, 2008. **38**(8-9): p. 1038-1048.
114. Gajda, J. and F.M. Miller, *Concrete as a sink for atmospheric carbon dioxide: A literature review and estimation of CO<sub>2</sub> absorption by Portland Cement Concrete.* PCA, Chicago, R&D Serial no. 2255, 2000.
115. Gajda, J., *Absorption of Atmospheric Carbon Dioxide by Portland Cement Concrete.* PCA, R&D, Chicago, Serial no. 2255a., 2001.
116. Pommer, K. and C. Pade, *Guidelines-uptake of carbon dioxide in the life cycle inventory of concrete.* Danish Technological Institute, Taastrup, Denmark. ISBN: 87-7756-757-9., 2005.
117. Lagerblad, B., *Carbon dioxide uptake during concrete life cycle - State of the art.* Swedish Cement and Concrete Research Institute, CBI: Stockholm. ISBN 91-976070-0-2., 2005.
118. Engelsen, C.J., et al., *Carbon dioxide uptake in demolished and crushed concrete.* Norwegian Building Research Institute, Oslo. ISBN: 82-536-0900-0., 2005.
119. Kjellsen, K., M. Guimaraes, and A. Nilsson, *The CO<sub>2</sub> Balance of Concrete in a Life Cycle Perspective.* Danish Technological Institute, DTI: Taastrup, Denmark. ISBN: 87-7756-758-7., 2005.
120. Jonsson, G., *Information on the Use of Concrete in Denmark, Sweden, Norway and Iceland.* Icelandic Building research Institute: Reykjavk. ISBN: 9979-9174-7-4., 2005.
121. Pade, C. and M. Guimaraes, *The CO<sub>2</sub> uptake of concrete in a 100 year perspective.* Cement and Concrete Research, 2007. **37**(9): p. 1348-1356.
122. Clear, C.A. and T. De Saulles, *BCA Recarbonation Scoping Study: British Cement Association: Camberly, UK.* 2007.
123. Galan, I., et al., *CO<sub>2</sub> Sink Effect of Concrete Carbonation,* in *Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies.* 2010: Ancona, Italy. p. 143-153.

124. Galan, I., et al., *Estudio del efecto sumidero de CO<sub>2</sub> de los materiales de base cemento. Cemento y Hormigón*, Revista Técnica, 2010. **939**.
125. Galan, I., et al., *Sequestration of CO<sub>2</sub> by Concrete Carbonation*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(8): p. 3181-3186.
126. Fernández Bertos, M., et al., *A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>*. Journal of Hazardous Materials, 2004. **112**(3): p. 193-205.
127. *UNE-EN 12350-2:2006. Ensayos de hormigón fresco. Parte 2. Ensayo de asentamiento*.
128. *UNE-EN 12390-3:2003. Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3. Determinación de la resistencia a compresión de probetas*.
129. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. M. Faraldos & C. Goberna ed. 2003: CSIC.
130. Galan, I., *Estudio de la evolución de la carbonatación en pastas de cemento mediante técnicas termogravimétricas*, DEA. 2007, Universidad Complutense de Madrid.
131. Washburn, E.W., *Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material*, in *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*. 1921. p. 115-116.
132. Rodríguez-Carvajal, J., *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B: Physics of Condensed Matter, 1993. **192**(1-2): p. 55-69.
133. Thompson, P., D.E. Cox, and J.B. Hastings, *Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of Applied Crystallography, 1987. **20**: p. 79-83.
134. Martínez-Blanco, D., et al., *Analysis of the diffraction-line broadening on nanostructured Fe: Size-strain effects induced by milling and heating*. Journal of Physics Condensed Matter, 2008. **20**(33).